

УДК 622.279.72:548.562

Статья / Article

© ПНИПУ / PNRPU, 2016

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ОДНО- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВ

Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак

Кубанский государственный технологический университет (350072, Россия, г. Краснодар, ул. Московская, 2)

FEATURES OF SINGLE- AND MULTICOMPONENT GAS HYDRATES FORMATION

E.P. Zaporozhets, N.A. Shostak

Kuban State Technical University (2 Moskovskaya str., Krasnodar, 350072, Russian Federation)

Получена / Received: 09.06.2016. Принята / Accepted: 29.08.2016. Опубликовано / Published: 30.09.2016

Ключевые слова:

газ, гидратные полости, гидратообразование, гидратообразующая система, гидраты, кристаллические структуры, льдоподобные ассоциаты, многокомпонентные газы, однокомпонентные газы, поглощение молекул, термобарические условия, техногенные гидраты, формирование гидратных полостей, формирование кристаллических структур, формирование льдоподобных ассоциатов.

Природные гидраты являются одной из форм существования газа в недрах Земли и перспективным источником углеводородного газа. Оценка техногенных гидратов в нефтяной и газовой промышленности в основном негативна. Их отложение в призабойных зонах и стволах скважин осложняет добычу углеводородов, уменьшая их дебиты. В системах сбора нефти и газа гидраты при определенных термобарических условиях отлагаются на стенках трубопроводов и повышают их гидравлическое сопротивление, тем самым увеличивая энергетические затраты. Присутствие гидратов в потоках извлекаемого из недр флюида повышает износ сборных коллекторов, уменьшая их ресурс. В установках промышленной подготовки углеводородов (например в теплообменном оборудовании, сепараторах, дросселирующих устройствах, эжекторах) гидратоотложение ухудшает технологические процессы. Образование гидратов в машинах и агрегатах (например компрессорных, детандерных) систем сбора и подготовки приводит к авариям. В трубопроводах, транспортирующих углеводородные газы, отложение гидратов уменьшает эффективность работы. Для решения проблем, связанных техногенными гидратами, а также для разработки технологий и техники добычи газа из природных гидратов необходимо знать основные особенности их образования.

Статья содержит современные представления о гидратообразовании одно- и многокомпонентных газов (природных и нефтяных), которые встречаются в природных и технических системах. На основании систематизации и анализа более тысячи экспериментальных исследований и практических приложений в этой области за период с 1780 г. и по настоящее время авторы выявили некоторые особенности образования гидратов из одно- и многокомпонентных газов.

Key words:

gas, hydrate cavity, hydrate formation, hydrate forming system, hydrates, crystalline structures, ice-like associates, multi-component gases, one component gases, molecular absorption, thermobaric conditions, manmade hydrates, hydrate cavities formation, crystalline structures formation, ice-like associates formation.

Natural hydrates are a form of the gas existence in depths and a promising source of hydrocarbon gas. Manmade hydrates in bottom-hole zones and wellbores complicate hydrocarbon production, reducing production rates. In oil and gas collection systems hydrates are deposited under certain conditions of temperature and pressure on the walls of the pipes and increase its hydraulic resistance, thereby increasing energy consumption. The presence of hydrates in streams of producing fluid increases the wear of prefabricated collectors, reducing their life. In hydrocarbon field preparation's systems (heat exchange equipment, separators, throttle devices, ejectors) hydrate deposition degrades technological processes. Hydrate formation in machinery and equipment (compressor, expander) collection and treatment systems lead to accidents. In gas pipeline transport the hydrate deposition reduces its effectiveness. To solve problems associated with technogenic hydrates and gas production from natural hydrates, it is necessary to know the basic features of their formation.

The article contains modern concepts of single- and multi-component gashydrates formation (natural and oil), which occur in natural and technical systems. Authors hope that the paper will be useful to a wide range of readers, especially students and staff of higher education institutions of oil and gas profile, as well as professionals, industrial activity of whom is connected with production, collection, preparation and transportation of natural and oil gases.

Based on the systematization and analysis of more than a thousand experimental research and practical applications in this area over the period since 1780 to the present time, the authors have identified some features of the hydrate formation from single or multi-component gases.

Запорожец Евгений Петрович – доктор технических наук, профессор кафедры нефтегазового дела (моб. тел.: +007 960 491 47 12, e-mail: zep1945@inbox.ru).

Шостак Никита Андреевич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры нефтегазового дела (моб. тел.: +007 952 832 88 00, e-mail: shostak.inge@mail.ru). Контактное лицо для переписки.

Evgenii P. Zaporozhets (Author ID in Scopus: 6602575771) – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Oil and Gas Business (mob. tel.: +007 960 49 147 12, e-mail: zep1945@inbox.ru).

Nikita A. Shostak (Author ID in Scopus: 56572448500) – PhD in Engineering, senior lecturer of the Department of Oil and Gas Business (mob. tel.: +007 952 832 88 00, e-mail: shostak.inge@mail.ru). The contact person for correspondence.

Введение

Газовые гидраты (далее просто гидраты) – это твердые кристаллические соединения, образующиеся при определенных термобарических условиях из газов и воды (парообразной, жидкой и твердой). Гидраты относят к классу веществ, не являющихся химическими соединениями. Существуют природные и техногенные гидраты. Природные гидраты являются одной из форм существования газа в недрах. Запасы природного газа в гидратном состоянии оцениваются порядка $2 \cdot 10^{16}$ м³. На долю России приходится 10^{14} – 10^{15} м³. Они являются перспективным источником углеводородного газа.

Роль техногенных гидратов в нефтяной и газовой промышленности в основном негативна. Гидратообразование в призабойных зонах и в стволах скважин осложняет добычу углеводородов. В системах сбора нефти и газа гидраты при определенных термобарических условиях отлагаются на стенках трубопроводов и повышают их гидравлическое сопротивление, тем самым увеличивая энергетические затраты. Присутствие гидратов в потоках флюида, извлекаемого из недр, повышает износ сборных коллекторов, уменьшая их ресурс. В системах промышленной подготовки углеводородов (в теплообменном оборудовании, сепараторах, проточных частях детандеров, дросселирующих устройствах, эжекторах) гидратоотложение ухудшает технологические процессы. Образование гидратов в рабочих узлах машин и агрегатов систем сбора и подготовки приводит к авариям. В трубопроводном транспорте отложение гидратов уменьшает эффективность его работы. Отложения приводят к увеличению местных гидравлических сопротивлений и энергетических затрат на нагнетание транспортируемой среды.

Для добычи газа из природных гидратов и предупреждения образования и ликвидации техногенных гидратов необходимо знать особенности их формирования.

История изучения гидратообразования насчитывает более 235 лет. Авторами статьи проанализированы экспериментальные исследования и практические приложения в этой области за период с 1780 г. по настоящее время и описаны в работе [1], в которой изучено 1150 литературных источников. Исследование гидратообразования тесно связано с освоением запасов природных гидратов, предупрежде-

нием и ликвидацией техногенных гидратов, кроме того, с прогнозированием мест скопления природных гидратов при поиске новых месторождений, а также с выявлением гидратоопасных участков в системах добычи, сбора, подготовки и трубопроводного транспорта углеводородов.

Для решения этих задач необходимо знать особенности образования гидратов в природных и технических системах. На основании систематизации и анализа научных данных авторы выявили некоторые особенности образования гидратов из одно- и многокомпонентных газов, которые приводятся далее.

Образование гидратов из однокомпонентных газов

Образование гидратов зависит от природы газа, температуры и давления, в которых находится система «газ–вода». На рис. 1 представлены диаграммы фазовых состояний системы, содержащей некоторые индивидуальные газы и воду (дистиллированную). На образование гидратов влияет наличие в воде примесей. Соли и спирты обычно понижают температуру гидратообразования, а от типа поверхностно-активных веществ (ПАВ) температура либо повышается, либо понижается.

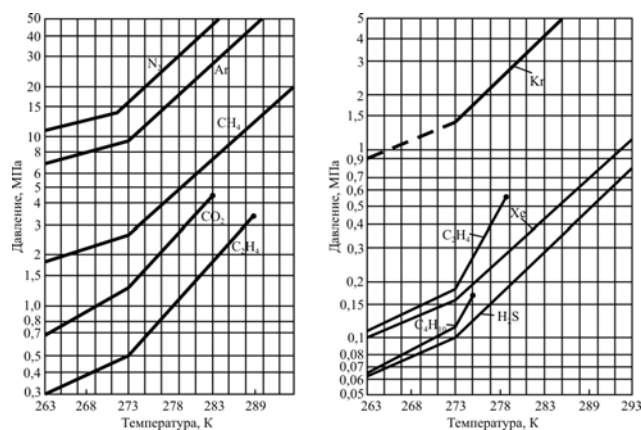


Рис. 1. Диаграммы фазовых состояний воды и гидратов – компонентов природных и нефтяных газов

Гидратообразующая система может находиться в состоянии: газ – жидкая вода (при $T > 273,15$ К), газ–лед (при $T \leq 273,15$ К) и кристаллическом – гидратном. В кристаллогидрате содержатся вода и газ, причем их количество зависит от молекулярной массы последнего. Например, в 1 м³ гидрата метана ($\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ориентировочно содержится примерно 0,8 м³ воды и 160 нм³ газовой фазы [2].

Гидраты индивидуальных газов могут образовывать различные кристаллические решетки: кубические (КС), гексагональные (ГС), тетрагональные (ТС) и пр. [2]. Компоненты природных и нефтяных газов (метан, этан, пропан, изобутан, азот, сероводород, диоксид углерода, кислород, аргон, ксенон) образуют две структуры кристаллических решеток – КС-I и КС-II (рис. 2).

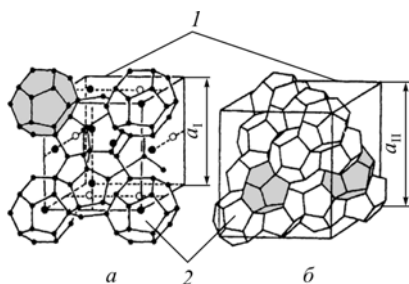


Рис. 2. Структуры элементарных ячеек кристаллических решеток гидратов: *a* – КС-I; *б* – КС-II; *1* – ячейка кристаллической решетки; *2* – гидратная полость; a_I , a_{II} – геометрический параметр ячеек кристаллических решеток структур КС-I и КС-II. Серым цветом выделены полости, каждая из которых занята молекулой воды. Каждая из бесцветных полостей содержит молекулу газа

Процесс гидратообразования происходит следующим образом. При соответствующих термобарических условиях гидратообразования в системе «газ – жидкая вода» вокруг отдельных молекул газа и паров воды, находящихся в равновесном состоянии с ее жидкой фазой, вначале формируются гидратные полости из льдоподобных ассоциатов молекул воды. Для примера на рис. 3 представлены процессы формирования таких полостей вокруг молекул метана (*a*, *б*) и этана (*в*, *г*). В каждой полости заключена только одна молекула газа. Могут образовываться полости, внутри которых находится молекула водяного пара. Молекула, заключенная внутри полости, не может самопроизвольно ее покинуть. Такая ассоциация молекул является прочной структурой.

В зависимости от размера молекул газов формируются полости (рис. 4) двух типов: малые и большие, которые впоследствии образуют кристаллические структуры (КС-I и КС-II).

Двенадцатигранные полости *D* и *D'* принято называть малыми, а остальные (*T*, *T'*, *P*, *H*, *E*) – большими.

Молекулы CH_4 , Ar , H_2S , имеющие небольшие характерные размеры, поглощаются всеми типами полостей, начиная с *D* и *D'*. Молекулы C_2H_6 , CO_2 –

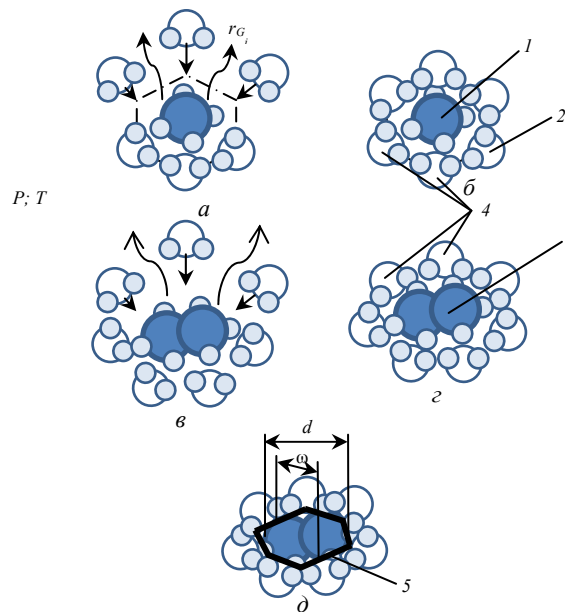


Рис. 3. Процессы формирования гидратных полостей из молекул метана (*a*, *б*) и этана (*в*, *г*); *д* – сформированная полость гидрата этана: *1* – молекула метана; *2* – молекула воды; *3* – молекула этана; *4* – льдоподобные ассоциаты молекул воды; *5* – «окно»; *d* – характерный размер молекулы; ω – характерный размер «окна» ($d > \omega$); *P*, *T* – давление и температура газовой системы; r_{G_i} – энергия, выделяемая в процессе поглощения газа

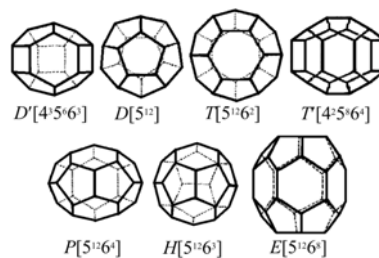


Рис. 4. Разновидности гидратных полостей по данным рентгеноструктурного анализа ($m_i^{\gamma_i}$, где m_i – число ребер; γ_i – количество граней, например, для *b*-полости $m = 5$, $\gamma = 12$)

T-полостями, более крупные молекулы C_3H_8 , *i*- C_4H_{10} , *n*- C_4H_{10} – *H*-полостями. Очень крупные молекулы поглощаются только *E*-полостями. Размеры молекул газов-гидратообразователей, типы полостей и кристаллических решеток представлены в виде диаграммы на рис. 5 [3].

При формировании каждой гидратной полости выделяется тепловая энергия, величина которой складывается из энергии перехода жидкой фазы воды в ее льдоподобные ассоциаты и теплоты поглощения газов и паров воды.

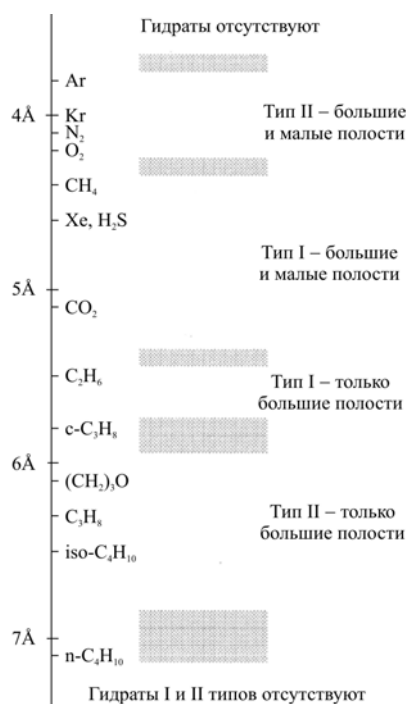


Рис. 5. Диаграмма размеров молекул газов-гидратообразователей

Тепловая энергия перехода равняется теплоте льдообразования, прямо пропорциональной числу молекул воды, приходящихся на одну молекулу газа (или водяного пара).

Тепловая энергия поглощения молекул численно равняется энергии их адсорбции [4].

В системе «газ–лед» образование гидратной полости происходит одновременно с поглощением молекулы газа, с трансформацией первоначальной твердой фазы воды (льда) в ее льдоподобный ассоциат. В зависимости от природы газа (молекулярной массы) процесс трансформации может быть экзотермическим и эндотермическим [5]. Поглощение молекул – процесс экзотермический, и выделяемая при этом тепловая энергия численно равняется теплоте адсорбции.

В связи с тем что количество тепловой энергии, выделяемой в процессе поглощения молекул газа или паров воды, равно энергии их адсорбции, авторы предполагают [6], что этот процесс можно уподобить процессу адсорбции. Поэтому при изучении процесса гидратообразования можно использовать основные положения теории адсорбции Ленгмюра.

В процессе образования из гидратных полостей кристаллических решеток различных типов структур (см., например, рис. 2) выделяется энергия кристаллизации.

Описанный процесс гидратообразования схематично представлен на рис. 6.

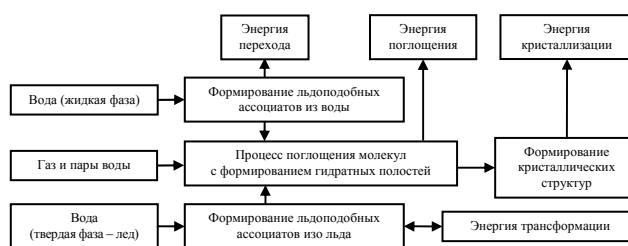


Рис. 6. Схема процесса гидратообразования из однокомпонентного газа

Скорость роста гидратов зависит от интенсивности отвода тепла, которое выделяется при формировании льдоподобных ассоциатов, в процессе поглощения молекул с формированием гидратных полостей и при формировании кристаллических структур (см. рис. 6). В зависимости от скорости отвода тепла от гидратообразующей системы увеличивается или уменьшается время образования гидрата. Отвод тепла на практике обычно осуществляется: через стенку; при изоэнтальпийном расширении (эффект Джоуля–Томпсона) газа, содержащем воду в парообразном и капельном состоянии, например, в дросселях, штуцерах; при изоэнтропийном (адиабатическом) расширении газа, содержащего воду в парообразном и капельном состоянии, например, в соплах, детандерах.

Интенсивность отвода тепла напрямую зависит от площади межфазного контакта газа с водой или льдом (рис. 7), разности температур между образующимся гидратом и теплопоглощающей системой, а также от давления. На практике увеличение площади межфазного контакта достигается турбулизацией соприкасающихся фаз, их перемешиванием, диспергированием, воздействием вибрации и пр. [7]. При этом увеличивается коэффициент теплопередачи (рис. 8).

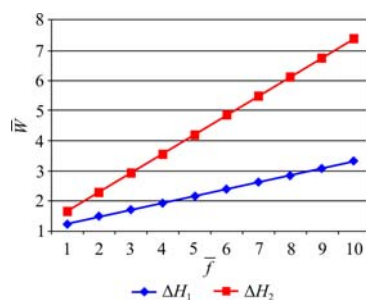


Рис. 7. Зависимости изменения относительной скорости роста гидрата метана от изменения относительной площади контакта при степени переохлаждения $\Delta T = T_{\text{равн}} - T_x = 3$ К в стационарных условиях: \bar{W} – относительная скорость роста гидрата, $\bar{W} = W_i / W_0$ ($W_0 = 0,0005$ моль/с); \bar{f} – относительная площадь контакта, $\bar{f} = f_i / f_0$ ($f_0 = 1 \text{ м}^2$); ΔH_1 – теплота образования гидрата из воды; ΔH_2 – теплота образования гидрата из льда

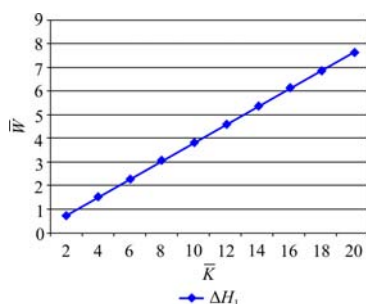


Рис. 8. Зависимость увеличения относительной скорости роста гидрата метана от относительной величины коэффициента теплопередачи при непосредственном контакте в системе «газ–вода»: \bar{W} – относительная скорость роста гидрата метана, $\bar{W} = W_i/W_0$ ($W_0 = 0,00015$ моль/с); \bar{K} – относительная величина коэффициента теплопередачи, $\bar{K} = K_i/K_0$ ($K_0 = 1$ Вт/(м²·град); ΔH_1 – теплота образования гидрата из воды

Минимальные коэффициенты теплопередачи наблюдаются при статических условиях, когда гидратообразующая система неподвижна. Поэтому в статических условиях зафиксированы малые скорости гидратообразования, например, при давлении 5,0 МПа и температуре 7 °С 100 мл газа превращаются в гидрат за 2,6 ч; при той же температуре и давлении 7,0 МПа – за 1 ч; при температуре –2 °С и давлении 7,0 МПа – за 0,5 ч [8, 9].

Величину коэффициента теплопередачи можно сопоставлять с числом оборотов мешалки реактора, в котором выполняются исследования образования и роста гидратов. Зависимость величин относительного коэффициента теплопередачи \bar{K} от числа оборотов мешалки представлена на рис. 9 [5].

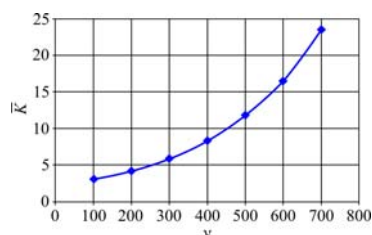


Рис. 9. Зависимость величин относительного коэффициента теплопередачи от числа оборотов мешалки реактора: \bar{K} – относительная величина коэффициента теплопередачи; v – число оборотов мешалки

Существуют сведения о том, что на ускорение роста гидратов каким-то образом влияют физические воздействия (акустические, электромагнитные, фотонные, высокочастотные). Однако любое приложение таких воздействий связано с

притоком энергии к гидрату, которое, наоборот, должно приводить к замедлению их роста.

Наблюдается парадоксальное явление интенсификации образования и роста гидратов под воздействием некоторых антигидратных реагентов. В присутствии небольших количеств (0,5–3 % мол.) спиртов (низших алифатических спиртов от метанола до пропанола, гликолей) гидратообразование ускоряется [2, 10–13]. Это явление авторы работы [10] объясняют увеличением взаимной растворимости гидратообразующих компонентов. Другие предполагают [11], что молекулы спирта, внедряясь в раствор, служат как бы зародышами клатратной структуры типа гидратной. Изучение структуры водно-метанольных растворов методами нейтронной дифрактометрии [14] показало существование оболочки из молекул воды вокруг метильной группы молекулы метанола на расстоянии примерно 0,37 нм от атома углерода. Повышение концентрации метанола в растворе ведет к перераспределению (увеличению) водородных связей между молекулами воды и спирта в растворе. Метанол, образуя собственные надмолекулярные структуры с водой, является конкурентом для газа при формировании гидратов. И, как следствие, повышение концентрации метанола тормозит процесс гидратообразования.

Добавление в водные растворы 0,05–1,00 г/л поверхностно-активных веществ скачкообразно увеличивает скорость гидратообразования (для некоторых газов более чем на порядок) [15, 16]. Этот эффект объясняют тем, что в присутствии ПАВ образуются пористые гидраты, в которых под действием капиллярных сил к фронту гидратообразования притекает жидкость, что способствует постоянному обновлению межфазной поверхности жидкость–газ и интенсивному росту гидратов. Увеличение скорости образования и роста гидратов в растворе ПАВ объясняют [17, 18] еще и тем, что образуются мицеллы, в которых происходит коллоидное растворение (солюбилизация) газа. В этом случае образование гидратов происходит не только на межфазной поверхности жидкость–газ, но и в объеме мицеллярного раствора, что ведет к увеличению скорости гидратообразования. Однако необходимо отметить, что, как и в случае с растворами спиртов, добавки некоторых водорастворимых ПАВ замедляют гидратообразование [2].

Образование гидратов из многокомпонентного газа

Добываемые природные и нефтяные (попутные) газы относят к многокомпонентным смесям. Многокомпонентность обуславливает некоторые особенности образования гидратов из таких газов. Основной особенностью является то, что не каждые компоненты смеси способны образовывать гидраты.

Согласно правилу фаз Гиббса, структуры КС-I и КС-II могут существовать как раздельно (только КС-I или КС-II), так и совместно (КС-I и КС-II) [2]. Исходя из этого общая гидратная масса может состоять из однородных структур или из их смеси (рис. 10).

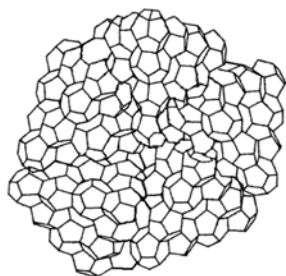


Рис. 10. Гидрат из многокомпонентных газов, состоящий из структур КС-I и КС-II (заполнение полостей не показано)

На условия образования смешанных гидратов большое влияние оказывает концентрация тех или иных компонентов. Например, термобарические условия гидратообразования для бинарных смесей метан–этан и метан–пропан, полученные экспериментальным путем, представлены на рис. 11, а, б.

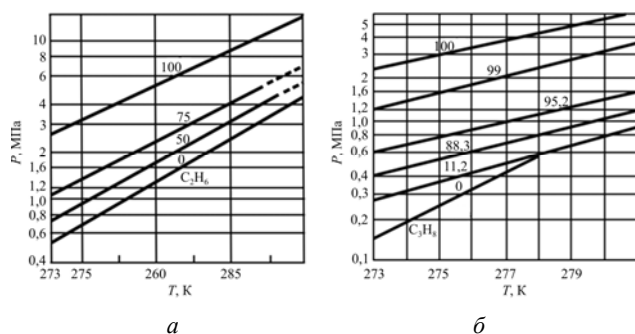


Рис. 11. Условия гидратообразования в системе «метан–этан–вода» (а) и «метан–пропан–вода» (б) по данным [19]. Цифры на кривых – молярное содержание метана в газовой смеси, %

Кривые фазового равновесия гидратов смесей CH_4 и C_2H_6 или CH_4 и C_3H_8 свидетельствуют, что при добавлении этана и пропана гидраты образуются при меньших давлениях и больших температурах.

Для определения равновесных условий образования гидратов природных и нефтяных газов широко используется номограмма, представленная на рис. 12 [20]. По ней, зная плотность газа (по отношению к воздуху) и давление, можно определить температуру начала гидратообразования.

Как правило, с увеличением плотности газа повышается температура гидратообразования, однако следует отметить, что такое наблюдается

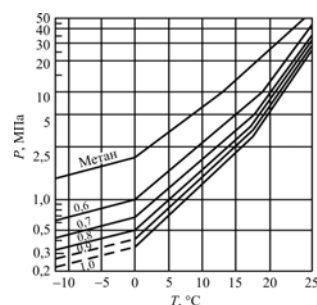


Рис. 12. Условия гидратообразования многокомпонентных газов различной плотности [18]. Цифры на графиках – плотность газа относительно воздуха

не всегда. Природный газ с небольшой плотностью может образовывать гидраты при более высоких температурах, чем природный газ с повышенной плотностью. Если на увеличение плотности природного газа влияют компоненты, которые не образуют гидраты, то температура его гидратообразования понижается.

Заключение

Таким образом, в статье представлены особенности процесса гидратообразования из одно- и многокомпонентных газов (природных и нефтяных), которые встречаются в природных и технических системах.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 16-38-60108.

Список литературы

1. Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Гидраты: монография. – Краснодар: Юг, 2014. – 460 с.
2. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. – М.: Недра, 1980. – 296 с.
3. Hughes T.J. Plug formation and dissociation of mixed gas hydrates and methane semi-clathrate hydrate stability: a thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of doctor of philosophy in chemical and process engineering by University of Canterbury. – Christchurch, 2008. – 236 p.
4. Davidson D.W. Clathrate hydrates // Water. A comprehensive treatise / Ed. F. Franks. Vol. 2. Water in crystalline hydrates. Aqueous solution of simple nonelectrolytes. – N.-Y.: Plenum Press, 1973. – P. 115–234.
5. Шостак Н.А. Моделирование образования и диссоциации гидратов при разработке и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений: дис. ... канд. техн. наук. – Краснодар, 2014. – 118 с.
6. Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Адсорбционно-энергетическая модель кинетики образования и диссоциации газовых гидратов // Теоретические основы химической технологии. – 2015. – Т. 49, № 3. – С. 322–328.
7. Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Факторы, влияющие на скорость роста газовых кристаллогидратов // Нефтепромышленное дело. – 2015. – № 1. – С. 49–56.
8. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. – М.: Недра, 1992. – 236 с.
9. Vysnaukas A., Bishnoi P.R. Kinetics of ethane hydrate formation // Chemical Engineering Science. – 1985. – Vol. 40. – P. 299–303. DOI: 10.1016/0009-2509(85)80070-1.
10. Краснов А.А., Клименок Б.В. Исследование кинетики процессов клатрации методом изохрон // Нефтехимия. – 1973. – Т. 13, № 4. – С. 592–595.
11. Маленко Э.В. Исследование условий образования и разрушения гидратов природного газа и изучение ингибирующего влияния неэлектролитов: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1979. – 168 с.
12. Barrer R.M., Ruzicka D.J. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part 4. Kinetics of clathrate phases // Transactions of the Faraday Society. – 1962. – Vol. 58. – P. 2262–2271. DOI: 10.1039/tf9625802262.
13. Yousif M.H., Dorshow R.B., Young D.B. Testing of hydrate kinetic inhibitors using laser light scattering technique // Annals of the New York Academy of Sciences. – 1994. – Vol. 715. – P. 330–340. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1994.tb38845.x.
14. Soper A.K., Finney J.E. Hydration of methanol in aqueous solution // Phys. Rev. Eet. – 1993. – Vol. 71, № 26. – P. 4346–4349. DOI: 10.1103/PhysRevLett.71.4346
15. Бурмистров А.Г. Исследование фазовых равновесий сложных гетерогенных систем в процессах промышленной обработки природного газа, содержащего неуглеводородные компоненты: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1981. – 22 с.
16. Нестеров А.Н. Кинетика и механизм гидратообразования газов в присутствии поверхностно-активных веществ: дис. ... д-ра хим. наук. – Тюмень, 2006. – 280 с.
17. Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behaviour of methane hydrate / W. Lin [et al.] // Chem. Eng. Sci. – 2004. – Vol. 59. – P. 4449–4455. DOI:10.1016/j.ces.2004.07.010.
18. Gnanendran N., Amin R. The effect of hydrotropes on gas hydrate formation // J. Petrol. Sci. Eng. – 2003. – Vol. 40. – P. 37–46. DOI:10.1016/S0920-4105(03)00082-2.
19. Holder G.D., John V.T. Thermodynamics of multicomponent hydrate forming mixtures // Fluid Phase Equil. – 1983. – Vol. 14. – P. 353–361. DOI:10.1016/0378-3812(83)80141-1.
20. Дегтярев Б.В., Бухгалтер Э.Б. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных условиях. – М.: Недра, 1976. – 198 с.

References

1. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Gidraty: monografiia [Hydrates: monograph]. Krasnodar: Iug, 2014, 460 p.
2. Byk S.Sh., Makogon Iu.F., Fomina V.I. Gazovye gidraty [Gas hydrates]. Moscow: Nedra, 1980, 296 p.
3. Hughes T.J. Plug formation and dissociation of mixed gas hydrates and methane semi-clathrate hydrate stability: a thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of doctor of philosophy in chemical and process engineering by University of Canterbury, Christchurch, 2008, 236 p.
4. Davidson D.W. Clathrate hydrates. In: Water. A comprehensive treatise. Ed. by F. Franks. Vol. 2. Water in crystalline hydrates. Aqueous solution of simple nonelectrolytes. N.-Y.: Plenum Press, 1973, pp. 115-234.
5. Shostak N.A. Modelirovanie obrazovaniia i dissotsiatsii gidra-tov pri razrabotke i ekspluatatsii nef-tianykh i gazovykh mestorozhdenii [Modelling of the formation and dissociation of hydrates during oil and gas fields' production]: dis. ... kand. tekhn. nauk. Krasnodar, 2014, 118 p.
6. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Adsorbtsionno-energeticheskaiia mo-del' kinetiki obrazovaniia i dissotsiatsii gazovykh gidratov [Adsorption-energy model of the kinetics of formation and dissociation of gas hydrates]. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*, 2015, vol. 49, no.3, pp.322-328.
7. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Faktory, vliiaushchie na skorost' rosta gazovykh kristallogidratov [Factors that affect the growth rate of gas crystalline hydrates]. *Neftpromyslovoe delo*, 2015, no.1, pp.49-56.

8. Istomin V.A., Iakushev V.S. Gazovye gidraty v prirodnykh us-loviiakh [Gas hydrates in natural conditions]. Moscow: Nedra, 1992, 236 p.
9. Vysnaukas A., Bishnoi P.R. Kinetics of ethane hydrate formation. *Chemical Engineering Science*, 1985, vol.40, pp.299-303. DOI: 10.1016/0009-2509(85)80070-1.
10. Krasnov A.A., Klimenok B.V. Issledovanie kinetiki protsessov klatratsii metodom izokhron [Processes' kinetics study by the isochronous klatration methods]. *Neftekhimiia*, 1973. vol.13, no.4, pp.592-595.
11. Malenko E.V. Issledovanie uslovii obrazovaniia i razrusheniia gidratov prirodnogo gaza i izuchenie ingibiruiushchego vliianiia neelektroli-tov [Research of formation and destruction conditions of the natural gas hydrates and study the inhibitory effect of non-electrolytes]: dis. ... kand. khim. nauk. Moscow, 1979, 168 p.
12. Barrer R.M., Ruzicka D.J. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part 4. Kinetics of clathrate phases. *Transactions of the Faraday Society*, 1962, vol.58, pp.2262-2271. DOI: 10.1039/tf9625802262.
13. Yousif M.H., Dorshow R.B., Young D.B. Testing of hydrate kinetic inhibitors using laser light scattering technique. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1994, vol.715, pp.330-340. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1994.tb38845.x.
14. Soper A.K., Finney J.E. Hydration of methanol in aqueous solution. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, vol.71, no.26, pp.4346-4349. DOI: 10.1103/PhysRevLett.71.4346
15. Burmistrov A.G. Issledovanie fazovykh ravnovesii slozhnykh ge-terogennykh sistem v protsessakh promyslovoi obrabotki prirodnogo gaza, so-derzhashchego neuglevodородnye komponenty [Study of phase equilibria in complex heterogeneous systems in field processing of natural gas containing non-hydrocarbon components]: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk. Moscow: VNIIGaz, 1981, 22 p.
16. Nesterov A.N. Kinetika i mekhanizm gidratoobrazovaniia gazov v prisutstvii poverkhnostno-aktivnykh veshchestv [Kinetics and mechanism of gashydrates formation in the presence of surfactants]: dis. ... d-ra khim. nauk. Tiumen', 2006, 280 p.
17. Lin W. et al. Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behaviour of methane hydrate. *Chem. Eng. Sci.*, 2004, vol.59, pp.4449-4455. DOI:10.1016/j.ces.2004.07.010.
18. Gnanendran N., Amin R. The effect of hydrotropes on gas hydrate formation. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 2003, vol.40, pp.37-46. DOI: 10.1016/S0920-4105(03)00082-2.
19. Holder G.D., John V.T. Thermodynamics of multicomponent hydrate forming mixtures. *Fluid Phase Equil.*, 1983, vol.14. pp.353-361. DOI: 10.1016/0378-3812(83)80141-1.
20. Degtiarev B.V., Bukhgalter E.B. Bor'ba s gidratami pri ekspluata-tsii gazovykh skvazhin v severnykh usloviakh [Fight against hydrates in the operation of gas wells in northern conditions]. Moscow: Nedra, 1976, 198 p.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Особенности гидратообразования одно- и многокомпонентных газов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2016. – Т.15, №20. – С.232–239. DOI: 10.15593/2224-9923/2016.20.3

Please cite this article in English as:

Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Features of single- and multicomponent gas hydrates formation. *Bulletin of PNRPU. Geology. Oil & Gas Engineering & Mining*, 2016, vol.15, no.20, pp.232–239. DOI: 10.15593/2224-9923/2016.20.3