

ВЛИЯНИЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ НА ДОБЫЧУ ГАЗА В СЕВЕРНЫХ РЕГИОНАХ С УЧЕТОМ ВОЗМОЖНОГО ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЕ СКВАЖИН

Э. А. Бондарев, И. И. Рожин, К. К. Аргунова

Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН, г. Якутск, Россия

При добыче природного газа (особенно в районах Сибири и Крайнего Севера) могут возникнуть условия, способствующие образованию и отложению гидратов в скважинах и в их призабойной зоне. В настоящее время эти процессы рассматриваются отдельно, то есть в рамках неизотермической многофазной фильтрации моделируется динамика образования гидратов при различных режимах отбора, а в рамках трубной гидравлики изучается динамика образования гидратов в скважинах [1–3]. В последнем случае температура и давление на забое задаются и, как правило, считаются равными пластовым значениям [1, 2].

В данной работе предложен следующий подход к прогнозу возможного образования гидратов при отборе газа: из решения задачи неизотермической фильтрации несовершенного газа определяются поля давления и температуры в пласте и сравниваются с равновесными условиями образования гидратов в призабойной зоне пласта. Это решение затем можно использовать для определения температуры и давления на забое.

Постановка задачи. Для математического описания отбора газа через одиночную скважину, расположенную в центре круговой залежи, воспользуемся системой уравнений, описывающей неизотермическую фильтрацию несовершенного газа в пористой среде, в которой перенос энергии за счет теплопроводности считается пренебрежимо малым по сравнению с конвективным переносом [3, 4]:

$$\frac{\partial}{\partial \bar{t}} \left(\frac{\bar{p}}{Z\bar{T}} \right) = \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r} \frac{\bar{p}}{Z\bar{T}} \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{r}} \right), \quad \bar{r}_w < \bar{r} < \bar{r}_k, \quad \bar{t} > 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{t}} = \left(1 + \frac{\bar{T}}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \bar{T}} \right) \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{t}} + \frac{c_p}{R} \frac{\bar{p}}{Z\bar{T}} \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{r}} \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{r}} - \frac{\bar{T}}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \bar{T}} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{r}} \right)^2, \quad \bar{r}_w < \bar{r} < \bar{r}_k, \quad \bar{t} > 0, \quad (2)$$

где $\bar{p} = \frac{p}{p_0}$, $\bar{r} = \frac{r}{l}$, $\bar{r}_w = \frac{r_w}{l}$, $\bar{r}_k = \frac{r_k}{l}$, $\bar{t} = \frac{\kappa_p t}{l^2}$, $\bar{T} = \frac{c_r T}{m p_0}$, $\kappa_p = \frac{k p_0}{m \mu}$. В дальнейшем черта над безразмерными переменными для удобства опускается.

На забое скважины задается постоянное давление газа

$$p = p_w, \quad r = r_w. \quad (3)$$

На контуре питания задаются условия, моделирующие отсутствия потоков фильтрующегося газа и тепла, то есть моделируется водонапорный режим отбора газа:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad r = r_k. \quad (4)$$

В начальный момент времени давление и температура считаются постоянными:

$$p(r, 0) = 1, \quad T(r, 0) = T_0, \quad r_w \leq r \leq r_k. \quad (5)$$

В качестве уравнения состояния принимается уравнение Латонова–Гуревича [5]

$$Z = \left(0.17376 \ln \left(\frac{mp_0}{c_r T_c} T \right) + 0.73 \right)^{\frac{p_0 p}{p_c}} + 0.1 \frac{p_0}{p_c} p, \quad (6)$$

где T_c, p_c – критические значения температуры и давления природного газа, который представляет собой смесь газов, в основном парафинового ряда, начиная с метана.

Решение начально-краевой задачи (1)–(6) зависит от параметра c_p/R , входящего в уравнение (2), от граничного условия (3), определяемого безразмерным давлением p_w , и от двух безразмерных комплексов $mp_0/c_r T_c$, p_0/p_c , входящих в уравнение (6). Следует отметить, что в данной постановке температура газа на забое скважины (при $r = r_w$) является искомой величиной, определяемой в ходе решения задачи, а уравнение (2) является квазилинейным гиперболическим уравнением первого порядка. Характеристики данного уравнения выходят из правой границы, поэтому граничного условия отсутствия теплового потока (4) достаточно для определения его единственного решения.

Кроме вычисления температуры и давления определялось общее количество добываемого газа $V = \int_0^t A(t) dt$, $A = \frac{p}{ZT} \frac{\partial p}{\partial r} \Big|_{r=r_w}$ – безразмерный массовый расход, который

выражается через размерные величины следующим образом $A = \frac{m\mu RM}{2\pi kH p_0 c_r}$.

Численная реализация модели и ее алгоритм. Для решения начально-краевой задачи (1)–(6), заменяя искомые функции их численными аналогами в узлах сетки $p(r_i, t_j) = p_i^j$ и $T(r_i, t_j) = T_i^j$, уравнение (1) аппроксимируем чисто неявной абсолютно устойчивой разностной схемой, которая была выведена для случая плоскопараллельной задачи в работе [4]:

$$\left(\frac{p_i^{s+1, j+1}}{Z_i^{s+1, j+1} T_i^{s+1, j+1}} - \frac{p_i^{s, j}}{Z_i^{s, j} T_i^{s, j}} \right) \frac{r_i}{\tau} = k_{i+1}^s \left(\frac{p_{i+1}^{s+1, j+1} - p_i^{s+1, j+1}}{h^2} \right) - k_i^s \left(\frac{p_i^{s+1, j+1} - p_{i-1}^{s+1, j+1}}{h^2} \right), \quad i = \overline{1, n-1}, \quad j = \overline{0, j_0-1}, \quad (7)$$

где τ – шаг сетки по времени $\overline{\omega}_\tau = \{t_j = j\tau, j = \overline{0, j_0}\}$, h – шаг сетки по пространству $\overline{\omega}_h = \{r_i = r_w + ih, i = \overline{0, n}\}$.

Разностная аппроксимация граничного условия (3) имеет вид

$$p_0^{s+1, j+1} = p_w, \quad j = \overline{0, j_0-1}. \quad (8)$$

Разностный аналог первого граничного условия (4) записывается со вторым порядком аппроксимации. Чтобы получить разностную схему для условия на внешней границе ($i = n$), интегрируем уравнение (1) в элементарной ячейке $[r_n - h/2, r_n]$ и находим

$$\left(\frac{p_n^{s+1j+1}}{Z_n^{s+1j+1} T_n^{s+1j+1}} - \frac{p_n^{s+1j}}{Z_n^{s+1j} T_n^{s+1j}} \right) \frac{hr_n}{2\tau} = -k_n^s \frac{p_n^{s+1j+1} - p_{n-1}^{s+1j+1}}{h}, \quad j = \overline{0, j_0 - 1}. \quad (9)$$

Поскольку функция $T(r, t)$ является достаточно гладкой, то уравнению (2) целесообразно поставить в соответствие безусловно устойчивую неявную разностную схему «уголок» [6]:

$$\frac{T_i^{s+1j+1} - T_i^{s+1j}}{\tau} = \left(1 + a_i^s T_i^{s+1j+1} \right) \left(\frac{p_i^{s+1j+1} - p_i^{s+1j}}{\tau} \right) + b_i^s \left(\frac{T_{i+1}^{s+1j+1} - T_i^{s+1j+1}}{h} \right) - d_i^s T_i^{s+1j+1}, \quad i = \overline{0, n-1}, \quad j = \overline{0, j_0 - 1}. \quad (10)$$

С учетом условия (4) для внешней границы ($i = n$) получим схему

$$\frac{T_n^{s+1j+1} - T_n^{s+1j}}{\tau} = \left(1 + a_n^s T_n^{s+1j+1} \right) \left(\frac{p_n^{s+1j+1} - p_n^{s+1j}}{\tau} \right) - d_n^s T_n^{s+1j+1}, \quad j = \overline{0, j_0 - 1}. \quad (11)$$

Начальные условия аппроксимируем в виде

$$p_i^{s+1j+1} = 1, \quad T_i^{s+1j+1} = T_0, \quad i = \overline{0, n}. \quad (12)$$

В соотношениях (7)–(11) приняты следующие обозначения:

$$k_i^s = \frac{r_{i-1/2}^{s+1j+1} p_{i-1/2}^{s+1j+1}}{Z_{i-1/2}^{s+1j+1} T_{i-1/2}^{s+1j+1}}, \quad r_{i-1/2}^s = \frac{r_{i-1}^s + r_i^s}{2}, \quad p_{i-1/2}^{s+1j+1} = \frac{p_{i-1}^{s+1j+1} + p_i^{s+1j+1}}{2}, \quad T_{i-1/2}^{s+1j+1} = \frac{T_{i-1}^{s+1j+1} + T_i^{s+1j+1}}{2}, \quad a_i^s = \frac{1}{Z_i^{s+1j+1}} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_i^{s+1j+1},$$

$$d_i^s = a_i^s \left(\frac{p_{i+1}^{s+1j+1} - p_{i-1}^{s+1j+1}}{2h} \right)^2, \quad b_i^s = \frac{c_p}{R} \frac{p_i^{s+1j+1}}{Z_i^{s+1j+1} T_i^{s+1j+1}} \frac{p_{i+1}^{s+1j+1} - p_{i-1}^{s+1j+1}}{2h}, \quad a_n^s = \frac{1}{Z_n^{s+1j+1}} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_n^{s+1j+1}, \quad d_n^s = a_n^s \left(\frac{p_n^{s+1j+1} - p_{n-1}^{s+1j+1}}{h} \right)^2.$$

Для численной реализации разностной задачи (7)–(12) на каждом временном слое воспользуемся методом простых итераций. Итерационный процесс организуем следующим образом:

а) задается $s = 0$, $p_i^{0j+1} = p_i^j$, $T_i^{0j+1} = T_i^j$, $i = \overline{0, n}$;

б) методом прогонки решается линейризованная система трехточечных алгебраических уравнений относительно неизвестных значений давления в узлах пространственной сетки p_i^{s+1j+1} , $i = \overline{0, n}$:

$$p_0^{s+1j+1} = p_w; \quad A_i p_{i-1}^{s+1j+1} - C_i p_i^{s+1j+1} + B_i p_{i+1}^{s+1j+1} = -F_i, \quad i = \overline{1, n-1}; \quad A_n p_{n-1}^{s+1j+1} - C_n p_n^{s+1j+1} = -F_n;$$

$$\text{где } A_i = \frac{k_i^s}{h^2}, B_i = \frac{k_{i+1}^s}{h^2}, C_i = \frac{k_i^s}{h^2} + \frac{k_{i+1}^s}{h^2} + \frac{r_i}{\tau Z_i^{s^{j+1}} T_i^{s^{j+1}}}, F_i = \frac{r_i p_i^{s^j}}{\tau Z_i^{s^j} T_i^{s^j}}, A_n = \frac{k_n^s}{h},$$

$$C_n = \frac{k_n^s}{h} + \frac{h r_n}{2\tau Z_n^{s^{j+1}} T_n^{s^{j+1}}}, F_n = \frac{h r_n p_n^{s^j}}{2\tau Z_n^{s^j} T_n^{s^j}};$$

в) при найденных значениях давления определяется распределение температуры по рекуррентным формулам:

$$T_n^{s^{j+1}} = \left(\frac{T_n^{s^{j+1}}}{\tau} + \left(\frac{P_n^{s^{j+1}} - P_n^{s^j}}{\tau} \right) \right) / \left(\frac{1}{\tau} - a_n^s \left(\frac{P_n^{s^{j+1}} - P_n^{s^j}}{\tau} \right) + d_n^s \right);$$

$$T_i^{s^{j+1}} = \left(\frac{T_i^{s^{j+1}}}{\tau} + \left(\frac{P_i^{s^{j+1}} - P_i^{s^j}}{\tau} \right) + b_i^s \frac{T_{i+1}^{s^{j+1}}}{h} \right) / \left(\frac{1}{\tau} - a_i^s \left(\frac{P_i^{s^{j+1}} - P_i^{s^j}}{\tau} \right) + \frac{b_i^s}{h} + d_i^s \right), i = \overline{n-1, 0};$$

г) проверяются выполнения условий сходимости итераций: $\max_{i=0,n} \left| P_i^{s^{j+1}} - P_i^{s^j} \right| < \varepsilon_1$,

$\max_{i=0,n} \left| T_i^{s^{j+1}} - T_i^{s^j} \right| < \varepsilon_2$. Если они не выполняются, то s увеличиваем на единицу и возвращаемся к пункту б), а если выполняются, то переходим к следующему временному слою.

Результаты и обсуждение. В вычислительном эксперименте изучалось влияние давления на забое скважины p_w , то есть влияние интенсивности отбора газа, на динамику изменения температуры и давления в пласте. Эти же решения использовались для оценки размеров области возможного образования гидратов в призабойной зоне пласта. Кроме этого, оценивалось влияние часто используемого предположения о изотермичности процесса фильтрации на поле давления и на суммарную добычу газа.

Приведем результаты расчетов, выполненных для Мессояхского месторождения при $p_w = 5.3$ МПа и $p_w = 6.3$ МПа, при этом неизменными оставались: $c_p/R = 5.278$, $c_r/mp_0 = 3.415$ 1/К, начальная пластовая температура $T_0 = 282.91$ К и начальное пластовое давление $p_0 = 6.8$ МПа. Критические параметры $T_c = 191.202$ К и $p_c = 4.6893$ МПа были определены по методике, представленной в работе [7]. Равновесная температура гидратообразования вычислялась по формуле $T_{ph}(p) = a \ln p + b$, где постоянные $a = 10.036$ К и $b = 126.023$ К найдены путем аппроксимации кривой термодинамического равновесия, определяемой по методике Е.Д. Слоуна [8] при известном составе газа (об. %): $CH_4 - 99.169$, $C_2H_6 - 0.003$, $C_3H_8 - 0.009$, $iC_4H_{10} - 0.002$, $nC_4H_{10} - 0.002$, $C_5H_{12+} - 0.018$, $CO_2 - 0.611$, $N_2 - 0.186$.

Вычисления показали, что изменения поля температур существенны только при интенсивном воздействии на газоносный пласт, когда $p_w = 5.3$ МПа. Однако, даже в этом случае они локализованы в узкой зоне вблизи скважины, что хорошо видно на рис. 1. При малых значениях безразмерного времени t эта зона не превышает 3 м (кривая 1), а в

остальной части пласта температура равна начальной. В конце вычислительного процесса резкое понижение температуры происходит на расстоянии 4 м от забоя, а далее она почти постоянна и незначительно ниже начальной (кривая 2). Более детальный анализ результатов показывает, что на забое скважины температура вначале резко понижается (в приведенном примере это понижение составило 1.3 К), а затем начинает восстанавливаться (кривая 1 на рис. 2). Такая же тенденция прослеживается и на небольшом расстоянии от забоя, но здесь понижение температуры составило уже 0.8 К (кривая 2 на рис. 2). Однако уже на достаточном расстоянии (10 м) наблюдается лишь незначительное понижение температуры со временем (кривая 3 на рис. 2).

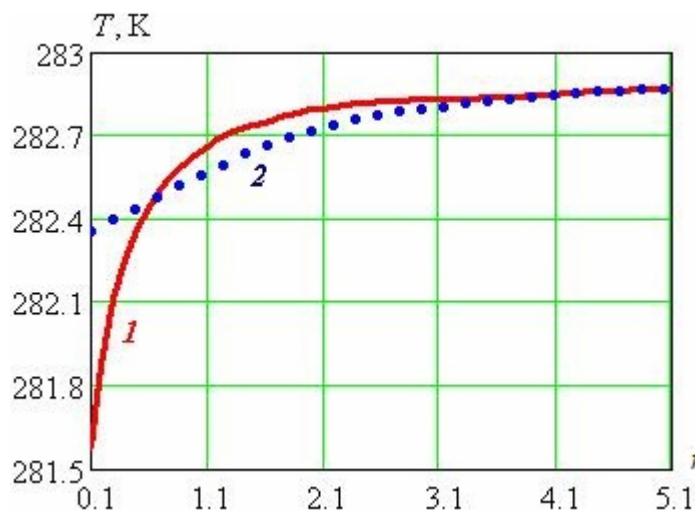


Рис. 1. Распределение температуры при $p_w = 5.3$ МПа: 1 – $t = 5000$; 2 – $t = 1600000$

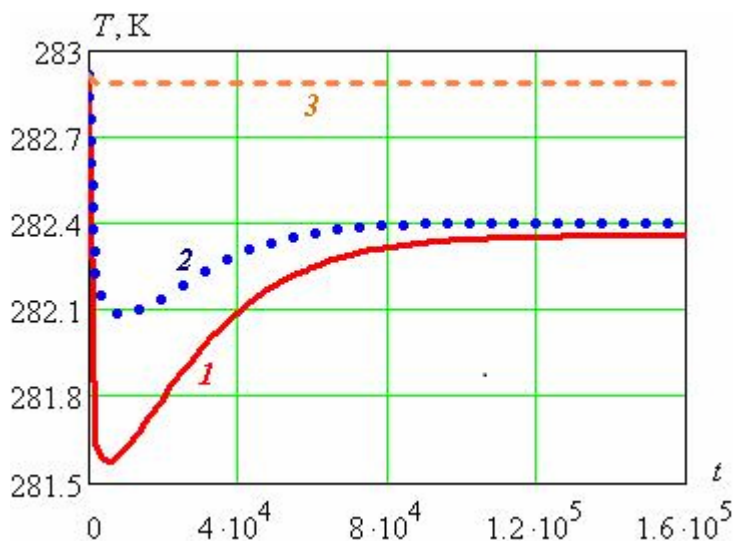


Рис. 2. Динамика изменения температуры при $p_w = 5.3$ МПа: 1 – $r = 0.1$ м; 2 – $r = 0.3$ м; 3 – $r = 10.1$ м

Теперь перейдем к оценке влияния поля температур на динамику изменения поля давления. Из физических соображений очевидно, что величина давления в точке отбора газа должна наиболее существенно определять его пространственные изменения во времени. Это хорошо видно на рис. 3, где сравниваются два варианта значений давления на забое при прочих равных условиях. Видно, что при интенсивном воздействии на пласт давление существенно изменяется во всех точках пласта, тогда как при малой депрессии эти изменения затрагивают только узкую зону вблизи скважины даже при больших значениях безразмерного времени t .

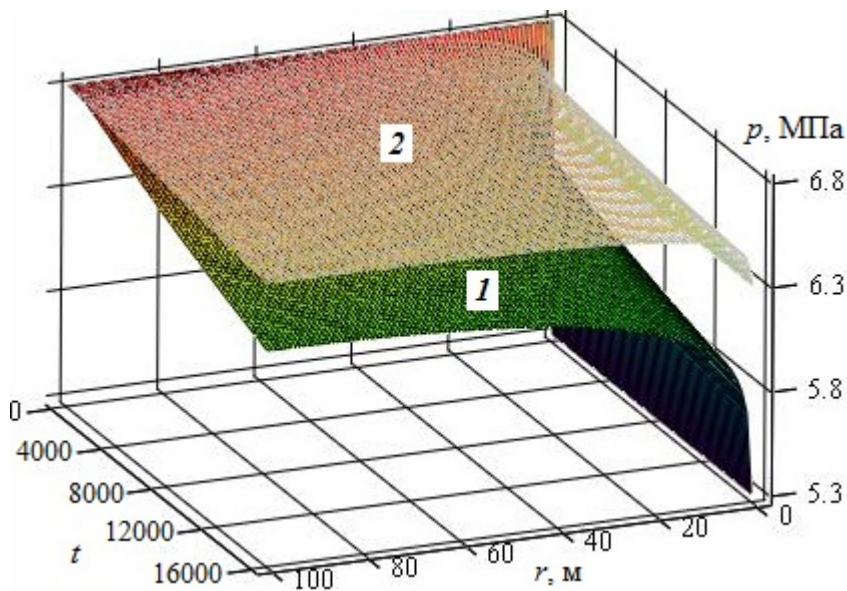


Рис. 3. Динамика поля давления: 1 – $p_w = 5.3$ МПа, 2 – $p_w = 6.3$ МПа

Для детального анализа роли температурного поля в динамике распределения давления проанализируем кривые, представленные на рис. 4 и рис. 5. Видно, что это влияние невелико, и при интенсивном отборе газа, то есть при $p_w = 5.3$ МПа, приводит к незначительной недооценке снижения давления всего на 0.01 МПа (сравни кривые 1, 2 и 3, 4 на рис. 4, а, кривые 1 и 2 на рис. 5, а). Аналогичная ситуация имеет место и при отборе газа с гораздо меньшей интенсивностью (сравни кривые 1, 2 и 3, 4 на рис. 4, б, кривые 1 и 2 на рис. 5, б).

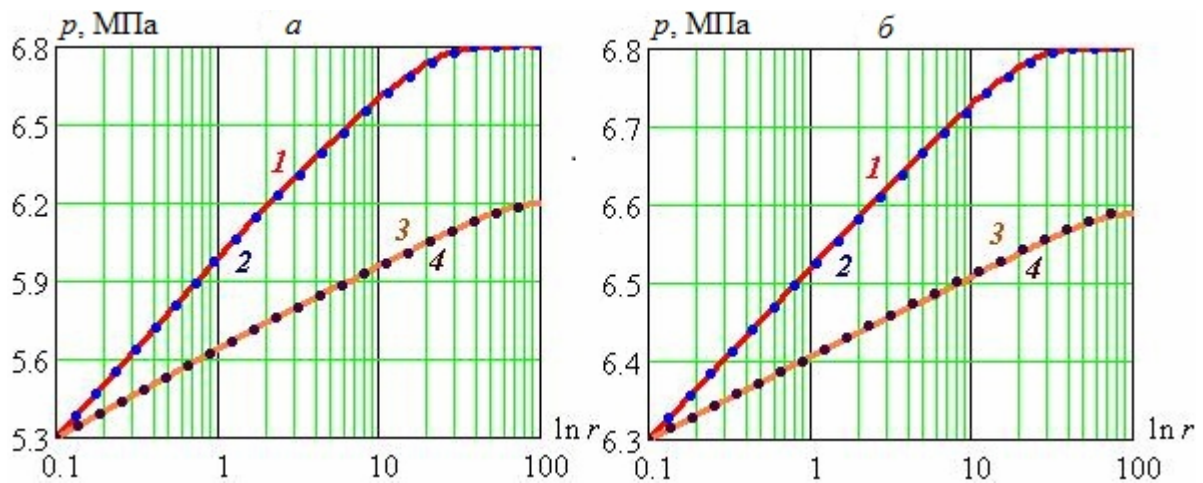


Рис. 4. Распределение давления (сплошные кривые – неизотермический режим; пунктирные – изотермический режим; 1, 2 – $t = 200$; 3, 4 – $t = 20000$): а) $p_w = 5.3$ МПа; б) $p_w = 6.3$ МПа

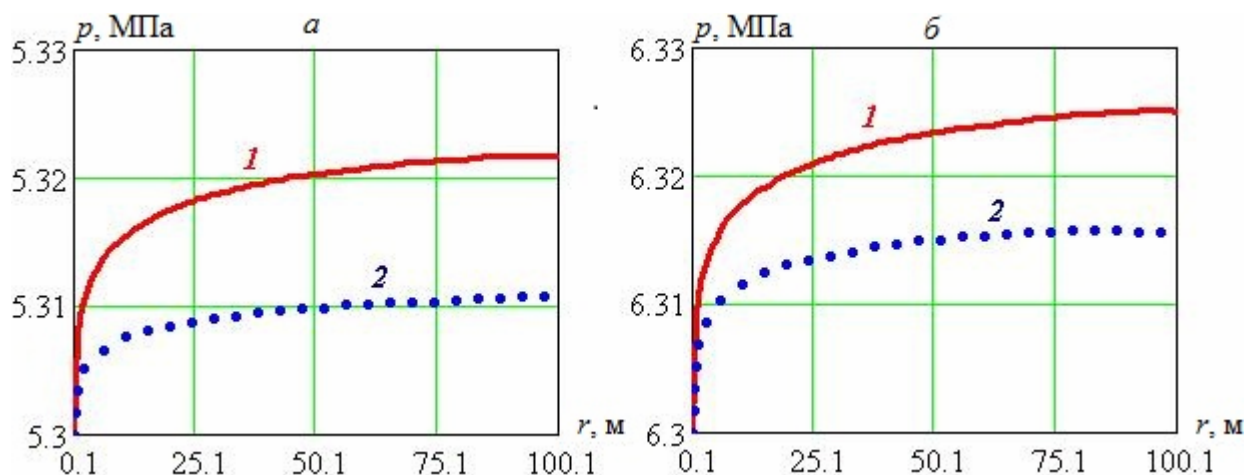


Рис. 5. Давление в конце расчетного времени (1 – неизоермический режим; 2 – изоермический режим):
 а) $p_w = 5.3$ МПа; б) $p_w = 6.3$ МПа

Важно отметить, что на промежуточной стадии процесса ($t = 160000$) указанные выше особенности проявления неизоермичности сохраняются: при большой интенсивности отбора различия невелики (кривые 1 и 2 на рис. 6, а), однако, при отборе с малой интенсивностью указанная переоценка снижения давления составляет почти 0.02 МПа, что хорошо видно на рис. 6, б. Следует также обратить внимание на то, что при отборе с малой интенсивностью давление довольно быстро выходит на стационарный режим, и этот выход в изоермической модели наступает раньше, чем в неизоермической (сравни кривые 1 и 2 на рис. 6, б).

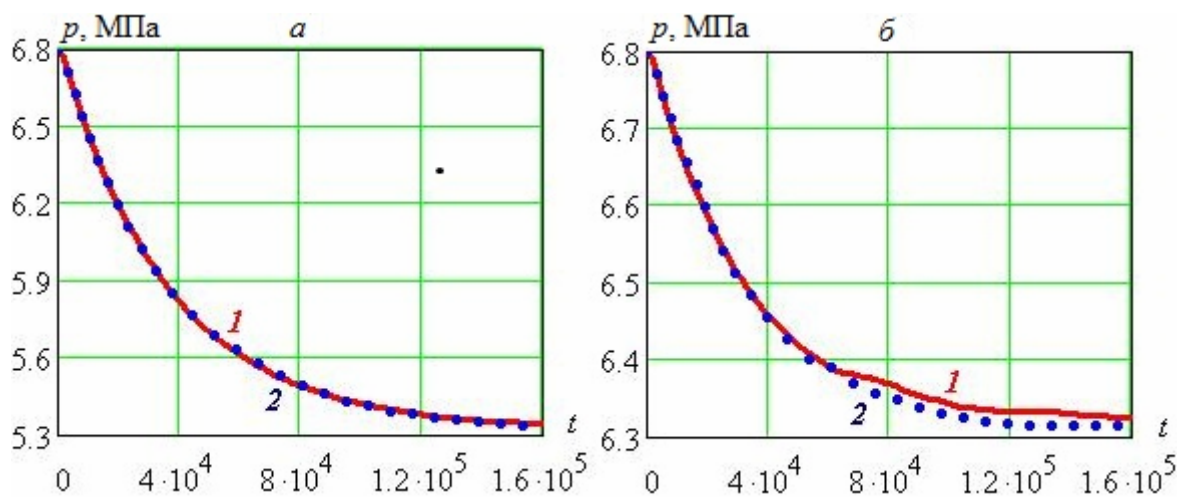


Рис. 6. Давление на границе пласта (1 – неизоермический режим; 2 – изоермический режим):
 а) $p_w = 5.3$ МПа; б) $p_w = 6.3$ МПа

Неизоермичность процесса, несмотря на казалось бы незначительное влияние на перераспределение давления в пласте, влияет на прогнозирование суммарного отбора газа (рис. 7, б). Здесь недооценка роли изменений температурного поля для отбора с большой интенсивностью составляет 20% (кривые 1 и 2), а при отборе с малой интенсивностью – 34% (кривые 3 и 4). Это означает, что пренебрежение неизоермичностью процесса приводит к занижению потенциального отбора газа при расчетах прогнозируемой добычи. Отметим также, что все кривые на рис. 7, б имеют два характерных почти прямолинейных участка, где излом соответствует переходу на стационарный режим (режим истощения залежи).

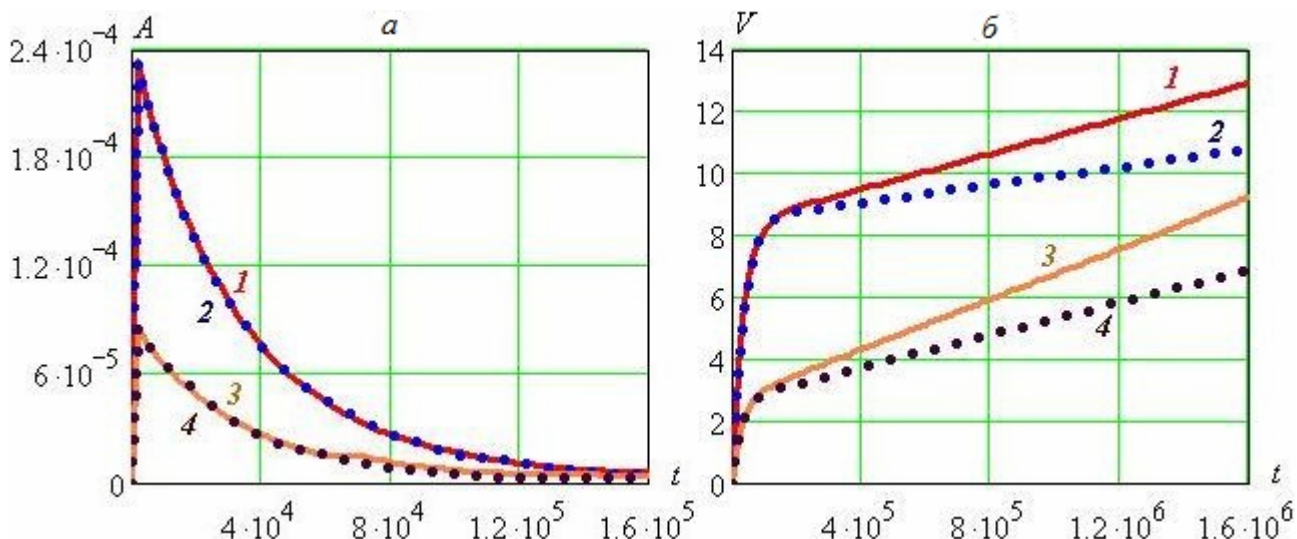


Рис. 7. Массовый расход (а) и накопленная добыча газа (б): сплошные кривые – неизотермический режим, пунктирные – изотермический режим; 1, 2 – $p_w = 5.3$ МПа, 3, 4 – $p_w = 6.3$ МПа

Теперь оценим возможность образования гидратов в призабойной зоне пласта, для чего сравним температурное поле в этой зоне с равновесными условиями гидратообразования. Видно, что при отборе с большой интенсивностью температура газа будет выше равновесной температуры гидратообразования всюду за исключением узкой зоны вблизи скважины в начальное время отбора (рис. 8, а). В то же время, при меньшей депрессии на пласт температура газа всюду ниже равновесной температуры образования гидратов (рис. 8, б). Этот эффект объясняется тем, что в данных условиях снижение равновесной температуры гидратообразования за счет понижения давления более существенно, чем охлаждение газа за счет дросселирования. Конечно, этот результат справедлив только для указанных выше исходных данных. Однако он позволяет сделать два важных вывода: 1) такую зону можно идентифицировать одним из геофизических методов, например акустическим каротажем; 2) на такую узкую зону несложно воздействовать одним из ингибиторов гидратообразования (метанол, раствор хлористого кальция).

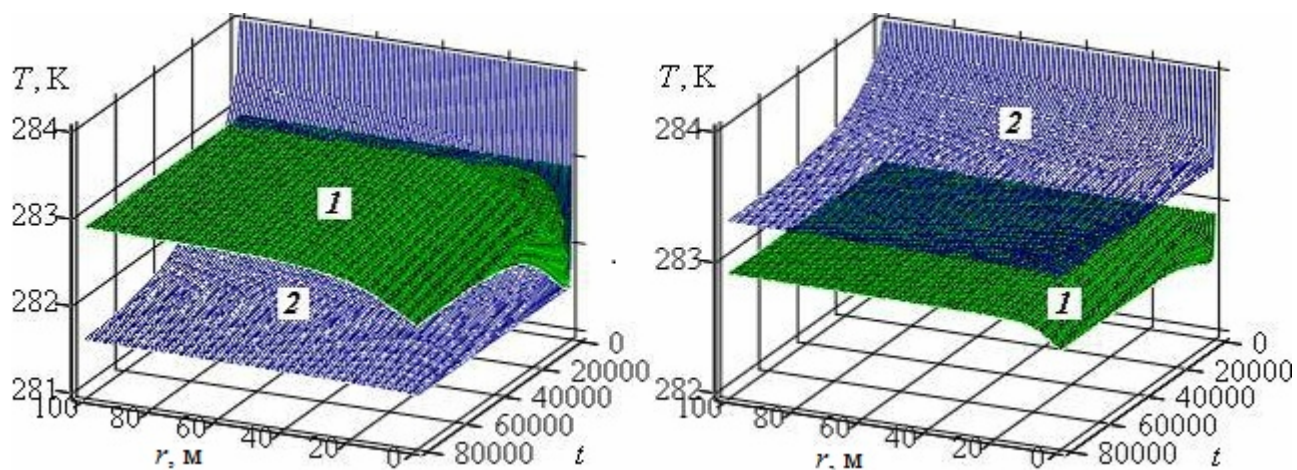


Рис. 8. Температурное поле в призабойной зоне (1 – температура газа, 2 – равновесная температура гидратообразования): а) при $p_w = 53$ атм; б) $p_w = 63$ атм

Аналогичные расчеты проводились для природного газа Средне-Вилуйского месторождения Республики Саха (Якутия), которое отличается от Мессояхского гораздо большей глубиной залегания газоносного пласта и, соответственно, гораздо большими

значениями пластовых давления и температуры: $T_0 = 323$ К, $p_0 = 24$ МПа, $c_p/R = 5.118$, $c_r/mp_0 = 1.234$ 1/К, $T_c = 205.022$ К, $p_c = 4.6596$ МПа, $a = 7.01$ К, $b = 178.28$ К, $p_w = 14$ МПа и $p_w = 22$ МПа. Состав газа (об. %): $CH_4 - 90.34$, $C_2H_6 - 4.98$, $C_3H_8 - 1.74$, $iC_4H_{10} - 0.22$, $nC_4H_{10} - 0.41$, $C_5H_{12+} - 1.55$, $CO_2 - 0.28$, $N_2 - 0.48$.

Получены такие же основные результаты: изменения температуры происходят в узкой зоне вблизи скважины; при более интенсивном отборе давление изменяется во всех точках пласта, а при менее интенсивном – только вблизи скважины; влияние поля температур на поле давления и на прогнозирование суммарного отбора газа незначительно.

Оценки возможности образования гидратов в призабойной зоне скважины на этом месторождении показали, что температура газа даже при интенсивном отборе всегда выше равновесной температуры гидратообразования (рис. 9). Этот результат полностью соответствует многолетней истории разработки Средне-Виллойского месторождения.

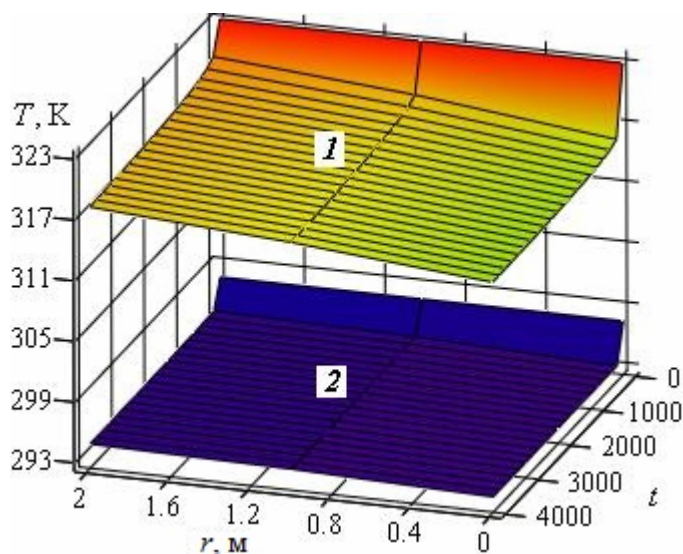


Рис. 9. Температурное поле в призабойной зоне при $p_w = 14$ МПа: 1 – температура газа, 2 – равновесная температура гидратообразования

Полученные результаты демонстрируют важность учета термодинамических процессов при математическом моделировании добычи природного газа.

Обозначения

A – безразмерный массовый расход; c_p – удельная теплоемкость газа, Дж/(кг·К); c_r – объемная теплоемкость насыщенного газом пласта, Дж/(м³·К); H – мощность пласта, м; k – коэффициент проницаемости, м²; l – характерный размер, м; M – массовый дебит газа, кг/с; m – пористость; p – давление, Па; r – радиальная координата, м; R – газовая постоянная, Дж/(кг·К); t – время, с; T – температура, К; V – безразмерная суммарная добыча; Z – коэффициент несовершенства газа, κ_p – пьезопроводность насыщенного газом пласта, м²/с; μ – динамическая вязкость газа, Па·с. Нижние индексы означают: 0 – начальное состояние, с – критическое, k – на контуре питания, w – на стенке скважины.

Литература

1. Бондарев Э.А., Габышева Л.Н., Каниболотский М.А. Моделирование образования гидратов при движении газа в трубах // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. 1982. № 5. С. 105–112.

2. Бондарев Э.А., Аргунова К.К. Математические модели образования гидратов в газовых скважинах // Труды XIV Байкальской Всероссийской конференции «Информационные и математические технологии в науке и управлении» / ИСЭМ СО РАН. Иркутск, 2009. Часть III. С. 41–51.
3. Термогидродинамика систем добычи и транспорта газа / Бондарев Э.А., Васильев В.И., Воеводин А.Ф. и др. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1988. 272 с.
4. Бондарев Э.А., Аргунова К.К., Рожин И.И. Плоскопараллельная неизотермическая фильтрация газа: роль теплопереноса // ИФЖ. 2009. Т. 82, №6. С. 1059–1065.
5. Латонов В.В., Гуревич Г.Р. Расчет коэффициента сжимаемости природного газа // Газовая промышленность. 1969. №2. С. 7–9.
6. Турчак Л.И. Основы численных методов. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. 320 с.
7. Kay W.B. Density of hydrocarbon gases and vapors at high temperature and pressures // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1936. Vol. 28. P. 1014–1019.
8. Sloan E. Dendy, Jr. Clathrate hydrates of natural gases. – N.Y., Basel, Hong-Kong: Marcel Dekker, Inc., 1997. 705 p.