



## О ПЕРСПЕКТИВНОСТИ И ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ В ВИДЕ ГИДРАТОВ В ПОДЗЕМНЫХ КАМЕРАХ

Ю. З. Алекперов<sup>1</sup>, Х. Г. Исмаилова<sup>1\*</sup>, Р. З. Халилов<sup>1</sup>, Ш. Ф. Мусаева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан;

<sup>2</sup>НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

### On the prospects and possibilities of managing the storage processes of natural gases in the form of hydrates in underground gas storage facilities

Y. Z. Alekperov<sup>1</sup>, H. G. Ismayilova<sup>1\*</sup>, R. Z. Khalilov<sup>1</sup>, Sh. F. Musayeva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan; <sup>2</sup>Scientific Research Institute «Geotechnological Problems of Oil and Gas and Chemistry», Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

#### ABSTRACT

The article is devoted to the storage of natural gases in the form of hydrates in underground tanks (chambers). Based on the analysis of the variety of phenomena occurring in the formation and decomposition of hydrates, the expediency of storing natural gases in the form of hydrates in underground chambers was established. A formula is proposed for determining the geometric volume of underground reservoirs, taking into account the amount of gas in the form of hydrates. In the article it was also outlined the main advantages and establishes the possibility of managing the processes of storing gas in the form of hydrates, as well as obtaining it back without high energy costs.

#### KEYWORDS

Natural gas;  
Gas hydrates;  
Underground tank;  
Gas storage;  
Hydrate formation;  
Thermal diffusivity.

© 2022 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

#### Введение

При составлении проектов обустройства газовых и газоконденсатных месторождений, а также в ряде других случаев, требуется прогнозирование предупреждения образования гидратов путем использования ингибиторов гидратов. Обычно для этой цели пользуются уравнением Гаммершмидта, которое имеет вид:

$$T = T_0 - \frac{kX_u}{M(100 - X_u)}, \quad (1)$$

где  $T$  - температура гидратообразования в присутствии ингибитора гидратов, К;  $T_0$  - тоже вне присутствия ингибитора гидратов, К;  $X_u$  - концентрация ингибитора в растворе % вес;  $M$  - молекулярный вес ингибитора;  $k$  - константа, зависящая от типа ингибитора гидратов, которая для метанола, диэтиленгликола (ДЭГ), этиленгликола (ЭГ) и пропиленгликола (ПП), соответственно составляет 1229, 2425 и 2195.

Аналогичное уравнение представлено Кемпбелем [1]

$$T = T_0 - 0.556 \frac{kX_u}{M(100 - X_u)} \quad (2)$$

где константа  $k$  для метанола равна 2375, для гликолей 4000. Хотя уравнения (1) и (2) нашли практическое при-

менение и они довольно просты, процесс ингибирования, с точки зрения теории ингибирования, наилучшим образом описывается уравнением Пьерона.

$$T = T_0 + \frac{n_{H_2O} RT_0^2 X_u}{\Delta H_0} \quad (3)$$

где  $n_{H_2O}$  - число молей воды, приходящееся на один моль газа в составе гидратов;  $X_u$  - мольная доля ингибитора в воде;  $\Delta H_0$  - теплота образования гидратов, при  $T_0$ .

С.Ш. Бых и др. [2] дают подробный анализ уравнения (3) и указывают, что независимость  $\Delta H_0$  от температуры, положенная в основу вывода данного уравнения при определении  $\Delta T = T - T_0$ , может привести к погрешностям до 20%. Для учета влияния изменения  $\Delta H_0$  от равновесных параметров гидратообразования, значение теплоты гидратообразования, приведенные в работе [4], подставим в уравнение (3). Тогда получим:

$$T = T_0 + \left[ 1 + \frac{n_{H_2O}(1 - X_{H_2O})^2 X_u}{y + \ln X_{H_2O}} \right], \quad (4)$$

где  $n_{H_2O}$  - для случая природных газов определяется по уравнению:

$$n_{H_2O} = \frac{17}{2\sum_i \theta_{1i} + \sum_i \theta_{2i}}, \quad (5)$$

где  $\theta_{1i}$  и  $\theta_{2i}$  - соответственно вероятность или степень заполнения малых и больших ячеек гидратной решетки;

\*E-mail: ismayilova.hecer@bk.ru

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP2022SI100655>

$i$  – условное обозначение гидратообразующего компонента.

В уравнении (4) для случая природных газов:

$$y = \frac{3}{17} \ln(1 - \sum_i \theta_{1i}) + \frac{1}{17} \ln(1 - \sum_i \theta_{2i}), \quad (6)$$

$$X_{H_2O} = \frac{17}{17 + 2\sum_i \theta_{1i} + \sum_i \theta_{2i}} \quad (7)$$

Уравнение (4) позволяет определить влияние ингибиторов гидратов на температуру образования гидратов природного газа в зависимости от природы и концентрации ингибитора, а также учесть влияние давлений и температур на процесс гидратообразования в присутствии ингибиторов гидратов. В работе [5] приводится уравнение для определения конечной концентрации ингибитора гидратов в воде, откуда следует, что:

$$T = T_0 + \left[ 1 - \frac{n_{H_2O}(1 - X_{H_2O})^2 \ln(1 - X)}{y + \ln X_{H_2O}} \right], \quad (8)$$

При  $\ln(1 - X_u) = X_u$  уравнение (8) превращается в уравнение (4) и из уравнения (3) следует, что величина  $n_{H_2O}RT_0^2/\Delta H_0$  постоянная для данного состава газа. Тогда имеем:

$$T_2 = T_0 + (T_1 - T_2) \frac{X_{u1}}{X_{u2}}, \quad (9)$$

где  $T_1$  – известная температура гидратообразования в присутствии ингибитора с концентрацией  $X_{u1}$ ;

$T_2$  – искомая температура гидрообразования при концентрации ингибитора  $X_{u2}$ .

Уравнение (9) позволяет определять температуры гидратообразования газов в присутствии ингибитора при условии, что одна температура образования гидратов при какой-либо концентрации уже известна.

В таблице представлены результаты расчетов по определению влияния ДЭГ на температуру гидратообразования согласно уравнениям (1)-(4), (8) и (9) для случая природных газов с составом:  $C_1 - 0.9497$ ;  $C_2 - 0.0296$ ;  $C_3 - 0.0081$ ;  $C_4 - 0.0056$ ;  $C_5 - 0.0026$ ;  $CO_2 - 0.0044$ ; при  $P = 70$  атм и  $T_0 = 287.26$  К. Сравнение расчетных данных по этим уравнениям и сопоставление их с экспериментальными данными показывает, что наибольшую погрешность дают уравнения Гаммершмидта и Кемпбеля. Из рассмотренных уравнений наилучшие результаты дает уравнение (9). Однако оно имеет тот недостаток, что в этом случае требуется знать одну температуру образования гидратов в присут-

ствии ингибитора с определенной концентрацией.

Повышение равновесных параметров образования гидратов приводит к понижению эффективности ингибиторов. Причём, чем больше летучесть ингибитора, тем сильнее оказывается влияние повышения равновесных параметров гидратообразования на его ингибирующую способность.

Расчеты по уравнению (4) также показывают, что при постоянном давлении с понижением температуры гидратообразования ниже его равновесного значения  $\Delta T$  уменьшается. Это происходит также при повышении давления над его равновесным значением при постоянной равновесной температуре гидратообразования. Причём влияние давления на  $\Delta T$  сказывается сильнее, чем влияние понижения температуры при постоянном давлении.

Согласно результатам расчетов по уравнению (4), уменьшение  $\Delta T$  при прочих равных условиях наблюдается также с повышением молекулярных весов ингибиторов гидратов. Например, повышение молекулярного веса ингибитора от 32 (метанол) до 106 (ДЭГ) приводит к уменьшению  $\Delta T$  гидратов метана примерно на 28%.

Как следует из результатов расчетов, с повышением молекулярных весов газов эффект ингибирования также уменьшается.

Многообразие явлений, происходящих в процессах образования и разложения гидратов, позволяет использовать их в различных отраслях промышленности, в частности для подготовки, транспорта и хранения газов в виде гидратов в подземных камерах.

Процесс перевода природного газа в гидратное состояние в подземных камерах и отбор газа из них может осуществляться методом падения давления, но при необходимости процесс разложения гидратов может быть выполнен и комбинированным способом, т.е. методом падения давления и подогрева одновременно [6].

Количество газов в гидратах можно рассчитать по формуле:

$$V_i = 73.2026(2\sum_i \theta_{1i} + \sum_i \theta_{2i}), \quad (10)$$

Методика определения  $\theta$  в зависимости от давления и температуры имеется в соответствующей литературе [2]. Расчеты по уравнению (10) показывают, что в идеальном случае, т.е. при заполнении всех ячеек на 100%, количество поглощенных газов в гидрате состоит около 220 объемов газа на 1 объем воды. Фактически же в условиях давления и температур, встречаемых на практике, эта величина колеблется в пределах 180-200 объемов газа.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных по определению влияния ДЭГ на температуру гидратообразования

Таблица

$T = T_0 - T, K$	$T, K$	$X_{u}$ , мольные доли						
		По эксперименту	По уравнению (1)	По уравнению (2)	По уравнению (3)	По уравнению (4)	По уравнению (8)	По уравнению (9)
0	287.26	-	-	-	-	-	-	-
1.6	285.66	0.02474	0.6537	0.07086	0.038088	0.0307	0.03126	-
3.1	284.16	0.05358	0.11933	0.1287	0.05583	0.0594	0.06128	0.048
9.1	278.16	0.11150	0.28458	0.325	0.1756	0.1754	0.8806	0.14
15	272	-	0.39601	0.4169	0.2895	0.2767	0.32437	0.23
20	267	-	0.45645	0.4880	0.3860	0.3611	0.44806	0.31
25	262	-	0.52217	0.5437	0.4825	0.3935	0.57973	0.39

Общий геометрический объем подземных резервуаров (камер) для хранения природных газов в виде гидратов может быть определен по формуле:

$$V_k = \frac{Q_k}{V_i}, \quad (11)$$

где  $Q_k$  – неравномерный объем газа, м<sup>3</sup>.

$V_i$  – количество газов в гидратах.

Тогда количество резервуаров определится по формуле:

$$n_k = \frac{V_k}{0.75v_k}, \quad (12)$$

где  $n_k$  – число резервуаров, шт.;  $v_k$  – геометрический объем одной камеры, м<sup>3</sup>; 0.75 – коэффициент, учитывающий повышение удельного объема воды. Давлением хранения газа в виде гидратов должно служить давление газа в газопроводе. Но не исключается повышение давления газа путем компримирования до оптимального давления хранения газа в подземных камерах в виде гидратов. В зависимости от подбираемого давления образования гидратов выбирается глубина заложения камеры. Температура ведения процессов в камере зависит от многих факторов, и в том числе от равновесной температуры гидратообразования хранимого газа, от необходимой скорости образования гидратов и т.д. Причем эта температура должна быть такой, чтобы после выделения теплоты гидратообразования температура системы не повысилась выше равновесной температуры гидратообразования данного состава газа.

Для определения температуры системы в камере, после выделения скрытой теплоты гидратообразования, напишем уравнение баланса энергии:

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = \Delta Q_3 + \Delta Q_4 + \Delta Q_5 + \Delta Q_0, \quad (13)$$

где:

$\Delta Q_1 = G_{zas} C_{zas} T_1 d\tau$  – количество тепла, приносимое с газом в емкость;

$\Delta Q_2 = \Delta H (G_{zas} - G_{zas}^1) d\tau$  – количество тепла, выделившееся в результате гидратообразования в емкости;

$\Delta Q_3 = [G_{H_2O} - n_{H_2O} (G_{zas} - G_{zas}^1) G_{H_2O}] dT$  – количество тепла, расходуемое на повышение температуры воды в емкости;

$\Delta Q_4 = (G_{zas} - G_{zas}^1) C_{zas} \tau dT$  – количество тепла, расходуемое на повышение температуры гидратов в емкости;

$\Delta Q_5 = G_{zas}^1 G_{zas} T d\tau$  – количество тепла, расходуемое на повышение температуры газа, выпускаемого из емкости наружу;

$\Delta Q_0 = \alpha F (T - T_{sp}) d\tau$  – потери тепла через стенки емкости.

Здесь  $G_{zas}$  – количество газа подаваемого в камеру, кмоль/час;  $G_{zas}^1$  – количество газа, выпускаемого в процессе барботажа наружу, кмоль/час;  $G_{H_2O}$  – объем воды, закачанной в камеру, кмоль;  $T_1$  – температура подаваемого в камеру газа, К;  $T_{sp}$  – температура грунта, К;  $T$  – температура системы после выделения скрытой теплоты гидратообразования, К;  $C_{zas}$ ,  $C_{H_2O}$ ,  $C_{zas}$  – теплоемкости соответственно газа, воды и гидратов, ккал/(кмоль К);  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи от газо-водо-гидратной системы к стенке камеры; ккал/(м<sup>2</sup> час) К;  $F$  – поверхность камеры, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – время, час;  $\Delta H$  – мольная теплота гидратообразования, ккал/кмоль;  $n_{H_2O}$  – число молей

воды, приходящихся на 1 моль газа в составе гидрата.

С учетом слагаемых в (13), после некоторых преобразований и интегрируя полученное уравнение с учетом начального условия  $T = T_n$  при  $\tau = 0$  получим:

$$T = \left( T_n - \frac{B}{A} \right) \left( \frac{D}{D + C\tau} \right)^{\frac{A}{C}} + \frac{B}{A}, \quad (14)$$

где  $A = \alpha F + G_{zas}^1 C_{zas}$

$$B = \alpha F T_{sp} + G_{zas} C_{zas} T_1 + \Delta H (G_{zas} - C_{zas}^1) \quad (15)$$

$$C = C_{zas} C_{zas} - G_{H_2O} n_{H_2O} (G_{zas} - C_{zas}^1)$$

$$D = G_{H_2O} C_{H_2O}$$

Коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  функция, которая зависит от времени, приближенно можно представить в виде:

$$\alpha = \frac{\lambda}{r_2(\tau) \ln \frac{r_2(\tau)}{r_1}}, \quad (16)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности стенки емкости, ккал/(м<sup>2</sup> час К);  $r_1$  – внутренний радиус емкости, м;  $r_2$  – радиус наружной поверхности емкости, который определяется в зависимости от распределения потока температур в грунте.

Радиус  $r_2$  и распределение потока температур в грунте можно определить, решив уравнение нестационарной теплопроводности в цилиндрических координатах для симметричной задачи, которое имеет вид:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \alpha \left( \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} \right), \quad (17)$$

где  $\alpha$  – коэффициент температур о про водности;  $t$  – температура, К;  $r$  – радиус цилиндра (емкость имеет форму цилиндра), м;  $\tau$  – время, сек.

Заменив в этом уравнении частные производные соответствующими разностными выражениями, получим разностное уравнение для определения температуры грунта в любой точке  $r_1$  и для любого момента времени  $\tau$ .

$$t_i^{(k+1)} = \left( \frac{\alpha \Delta \tau}{\Delta r^2} + \frac{\alpha \Delta \tau}{r_i \Delta r} \right) t_{i+1}^k + \left( 1 - \frac{2\Delta \tau \alpha}{r_i \Delta r} \right) t_i^k + \frac{\alpha \Delta \tau}{\Delta r^2} t_{i-1}^k \quad (18)$$

где  $i = 1...n$ ;  $i = 1...m$

при следующих начальных условиях:

$$\tau = 0 \quad t_r = t_1; \quad t_r = t_2 \quad i > 1$$

и граничных условиях:

$$\tau > 0 \quad r = r_1 \quad T^{(k+1)} = \left( T_n + \frac{B}{A} \right) \left( \frac{D}{D + C\tau} \right)^{\frac{A}{C}} + \frac{B}{A} \quad \tau > 0 \quad r = r_1$$

Расчет по формуле (18) ведется до достижения равенства  $t_i^{(k+1)} = t_{sp}$

Соответствующий этой температуре радиус  $r_i$  будет равен  $r_2$ .

По полученному уравнению (18) можно провести расчеты для конкретного случая хранения определенного объема газа в виде гидратов в подземных камерах. Анализ формулы (18) показывает, что процесс хранения газов в виде гидратов является управляемым, и, что в зависимости от объема воды в камере, скорости перехода газа в гидраты, температуры газа, входящего в камеру,

количества выпускаемого из камеры газа можно выбрать оптимальный режим для успешного завершения переноса данного объема газа в гидратное состояние и его обратное получение без больших энергетических затрат.

### Выводы

Хранение природных газов в виде гидратов в подземных камерах имеет следующие преимущества:

- открывает дополнительные возможности создания подземного хранилища газа (ПХГ) в районах, где геологические условия недр неблагоприятны для сооружения ПХГ обычными способами;
- количество хранящихся в гидратном состоянии газов в несколько раз превышает соответствующие количества газов и обычных ПХГ, особенно при небольших глубинах заложения камер;
- для хранения газов в гидратном состоянии не требуются высокие рабочие давления, можно ограничиться давлением газа в газопроводе и, следовательно, нет необходимости в компрессорных машинах;
- сравнительно низкие давления гидратообразования позволяют создать хранилища газов в виде гидратов на небольших глубинах земной коры, при обычных способах создания ПХГ это невозможно;
- особенности гидратов позволяют после разложения их получить достаточно высокие давления газа и осуществить бескомпрессорный транспорт газа;
- калорийность газов, полученных после разложения гидратов, значительно превышает калорийность газов ПХГ. Кроме того, из газа разложения можно организовать производство пропан-бутановой фракции.

Изложенные выше показывают перспективность и возможность управления хранения природных газов в виде гидратов в подземных камерах и требует дальнейшего изучения отдельных аспектов этой важной и интересной проблемы.

### Литература

1. Кемпбелл, Д. М. (1977). Очистка и переработка природных газов. Москва: Недра.
2. Бык, С. Ш., Фомина, В. И., Кошелев, В. С. (1972). Эффект ингибирования процесса образования газовых гидратов, вызванный добавкой третьего компонента. *Газовое дело*, 1, 24-26.
3. Бекиров, Т. М., Ланчаков, Г. А. (1999). Технология обработки газа и конденсата. Москва: Недра.
4. Мусаев, Р. М. (1978). Изучение изменения энтальпии образования гидратов системы, газ-вода при образовании гидратов. *Научные труды ВНИПИгаз*, 5.
5. Алекперов, Ю. З. (2010). Графический способ определения растворимости метанола в системе природный газ углеводородный конденсат - пластовая вода в условиях промышленной обработки газа. *Нефтепромысловое дело*, 8, 42-44.
6. Zhantayev, Zh. Sh., Zholtayev, G. Zh., Iskakov, B., Gaipova, A. (2021). Geomechanical modeling of structures oil and gas fields. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*, 3(447), 39-43.

### References

1. Campbell, D. M. (1977). Purification and processing of natural gases. Moscow: Nedra.
2. Byk, S. Sh., Fomina, V. I., Koshelev, V. S., et al. (1972). The effect of inhibiting the formation of gas hydrates caused by the addition of the third component. *Gas Business*, 1, 24-26.
3. Bekirov, T. M., Lanchakov, G. A. (1999). Gas and condensate processing technology. Moscow: Nedra.
4. Musaev, R. M. (1978). Study of the change in the enthalpy of formation of hydrates of the system, gas-water during the formation of hydrates. *Scientific works of VNIPIgaz*, 5.
5. Alekperov, Yu. Z. (2010). A graphical method for determining the solubility of methanol in the natural gas hydrocarbon condensate-reservoir water system under the conditions of field gas treatment. *Oilfield Engineering*, 8, 42-44.
6. Zhantayev, Zh. Sh., Zholtayev, G. Zh., Iskakov, B., Gaipova, A. (2021). Geomechanical modeling of structures oil and gas fields. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*, 3(447), 39-43.

## О перспективности и возможности управления процессов хранения природных газов в виде гидратов в подземных камерах

Ю. З. Алекперов<sup>1</sup>, Х. Г. Исмайлова<sup>1</sup>, Р. З. Халилов<sup>1</sup>, Ш. Ф. Мусаева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан; <sup>2</sup>НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

### Реферат

Статья посвящена вопросам хранения природных газов в виде гидратов в подземных емкостях (камерах). На основе анализа многообразий явлений, происходящих в процессах образования и разложения гидратов была установлена целесообразность хранения природных газов в виде гидратов в подземных камерах. Предложена формула для определения геометрического объема подземных резервуаров с учетом количества газа в виде гидратах. В статье также изложены основные преимущества и установлены возможности управления процессов хранения газа в виде гидратов, а также его обратное получение без больших энергетических затрат.

**Ключевые слова:** природный газ; газогидраты; подземная емкость; хранение газа; гидратообразование; коэффициент температуропроводности.

## Yeraltı kameralarda qazların hidrat halında saxlanması proseslərinin idarə olunması mümkünlüyü və perspektivləri

Y.Z.Ələkbərov<sup>1</sup>, H.Q.İsmayılova<sup>1</sup>, R.Z.Xəlilov<sup>1</sup>, Ş.F.Musayeva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan;

<sup>2</sup>«Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya» ETİ, Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

### Xülasə

Məqalə təbii qazların yeraltı tutumlarda hidrat halında saxlanması məsələlərinə həsr olunub. Hidratların əmələ gəlməsi və dağılması proseslərində baş verən çoxətəfli halların analizləri əsasında müəyyən olunub ki, yeraltı kameralarda təbii qazların hidrat halında saxlanması məqsədə uyğundur. Hidrat halında olan qazların miqdarını nəzərə almaqla yeraltı rezervuarların həndəsi ölçülərini təyin etmək üçün formula təklif olunub. Məqalədə həmçinin qazların hidrat halında saxlanması və böyük enerji sərf etmədən əks prosesin aparılması üçün bu proseslərin idarə olunmasının mümkünlüyü göstərilib.

**Açar sözlər:** təbii qaz; qaz hidratı; yeraltı tutum; qazın saxlanması; hidrat əmələgəlmə; temperatur ötürmə əmsali.