



ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ В ГИДРАТНОМ СОСТОЯНИИ

Л.П. Калачева, И.К. Иванова, А.С. Портнягин, В.К. Иванов

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

Assessment of the possibility of natural and associated petroleum gases storage in the hydrate state

L.P. Kalacheva, I.K. Ivanova, A.S. Portnyagin, V.K. Ivanov

Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia

ABSTRACT

The purpose of this work is to study the natural gas hydrates formation and decomposition processes. Natural gases from the Otradninsky and Sredneviluyisky gas condensate fields were chosen as models of associated petroleum gases. In this paper, the natural gas hydrates formation in water, in a 2% sodium bicarbonate solution was studied and the kinetic parameters of the hydrates decomposition were determined. It has been established that the hydrate formation of natural gas with a higher relative density begins at lower pressures at the same temperature. The degree of water conversion into hydrate increases with a decrease of the gas relative density. Compared to water, the stability of hydrates obtained in sodium bicarbonate solution is almost 2 times higher. The concentration of C₂-C₄ methane homologues in hydrates leads to an increase of the gas fat coefficient. The conclusion is made about the possibility of the natural and associated petroleum gases utilization and storage in the hydrate state.

KEYWORDS

Natural gas;
Associated petroleum gas;
Utilization;
Natural gas hydrates;
Equilibrium conditions of hydrate formation;
Bicarbonate-sodium type water;
Fat coefficient.

© 2022 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Введение

В условиях глобальных климатических вызовов все больше стран мира вводят национальное регулирование выбросов парниковых газов. Начало эпохи декарбонизации мировой экономики вынуждает переход от ископаемого топлива к возобновляемым источникам энергии в мировом энергобалансе. Одним из факторов потепления климата считается увеличение доли парниковых газов (углекислого газа, метана, оксидов азота, фреонов и др.) в атмосфере. Выбросы углекислого газа в результате потребления ископаемого топлива по данным [1] существенно возросли: 34.5 млрд т CO₂ в год (уголь – 15 млрд тонн CO₂, нефть и нефтепродукты – 12 млрд т, газ – 7.5 млрд т) против 200 млн т CO₂ в 1850 году.

Для борьбы с выбросами парниковых газов в 1997 году был принят дополнительный документ к Рамочной конвенции ООН об изменении климата 1992 года – Киотский протокол. Главная цель соглашения: стабилизировать уровень концентрации парниковых газов в атмосфере на таком уровне, который не допускал бы опасного антропогенного воздействия на климатическую систему планеты [2].

При переходе экономики к низкоуглеродному и энергоэффективному способу развития сжигание попутного нефтяного газа (ПНГ), которое сопровождается выбросом

в атмосферу больших объемов углекислого газа, диоксида серы и других вредных веществ, является одной из актуальных проблем.

Борьба против сжигания ПНГ на факелах в России началась в 2008-2009 годах благодаря присоединению к Киотскому протоколу, направленному на сокращение выбросов парниковых газов. В 2014 году в рамках борьбы с выбросами парниковых газов были приняты поправки к федеральному закону №219-ФЗ «Об охране окружающей среды», согласно которым предприятие обязательно устанавливать свои технологические нормативы на уровне применения наилучших доступных технологий. По данным Минприроды по итогам 2016 года полезное использование ПНГ по крупным отечественным нефтяным компаниям достигло в среднем 90%. Во исполнение обязательств России в рамках Парижского соглашения о предотвращении изменения климата «Полное прекращение регулярного факельного сжигания попутного нефтяного газа к 2030 году» в 2021 году Государственной Думой РФ принят федеральный закон №296-ФЗ «Об ограничении выбросов парниковых газов». Основной целью Закона является создание условий для устойчивого и сбалансированного развития экономики Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов. В настоящее время существуют следующие пути утилизации попутного газа, альтернативные сжиганию в факелах: а) повторная закачка ПНГ в нефтеносные

*E-mail: lpko@mail.ru

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP2022SI100664>

пласты для сохранения давления и повышения нефтеотдачи пластов или для возможного сохранения его как ресурса и использования в будущем; б) использование газов в качестве источников энергии на участке добычи или в нефтедобывающих объектах; в) переработка ПНГ на газоперерабатывающих заводах с получением сухого отбензиненного газа, широкой фракции легких углеводородов, сжиженного природного газа и стабильного газового бензина [3, 4].

В последние годы предлагается еще один метод утилизации и хранения углекислого, попутного нефтяного и других парниковых газов – их закачка в низкотемпературные пласты, при которой эти газы переходят в гидратное состояние. В работах зарубежных и российских ученых было показано, что перевод природного, попутного и парниковых газов в гидратное состояние позволяет их хранить и транспортировать, а также создавать компактные подземные хранилища газа [5-15].

Газовые гидраты – это твердые кристаллические вещества, которые образуются в результате соединения различных газов (или легко кипящих жидкостей) с водой при строго определенных температурах и давлениях. Они относятся к классу нестехиометрических клатратных соединений, в которых молекулы гидратообразователя (гостя) заполняют структурные пустоты кристаллической решетки, образованной молекулами воды (хозяина) с помощью водородных связей. Стабильность газовых гидратов обеспечивается ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между молекулой гидратообразователя и клатратной решеткой [16-18]. Область термодинамической стабильности гидратов включает как отрицательные, так и положительные температуры по шкале Цельсия. При давлениях до 10–30 МПа, характерных для промышленных систем, природные газы образуют гидраты при температурах ниже 15–20 °С. Максимальная температура существования гидрата метана составляет 47.7 °С при давлении ~500 МПа [18, 19].

Гидраты природного газа образуются при низких температурах и высоких давлениях, в связи с этим подземные хранилища газа в гидратном состоянии экономически эффективнее создавать в районах залегания многолетнемерзлых пород (ММП). Подмерзлотные горизонты характеризуются низкими положительными температурами, а давления практически соответствуют гидростатическим [20-22], при таких условиях закачиваемый природный газ способен превращаться в гидратное состояние при наличии поровой влаги. Уникальное свойство газовых гидратов концентрировать в 1 объеме до 170 объемов газа предопределяет компактность такого хранения газа. Если объемы подземных газовых хранилищ составляют до 2 млрд м³ газа, то объем газа в газогидратных хранилищах может увеличиться несколько раз [23]. Стабильность и экологичность подземных хранилищ газа в гидратном состоянии обеспечивают многолетнемерзлые породы, которые будут служить в качестве непроницаемой покрышки.

В работе [24] была показана принципиальная возможность захоронения CO₂ в криолитозоне Западной Сибири. По мнению авторов, для захоронения диоксида углерода наиболее подходят коллекторы, расположенные ниже зоны стабильности гидратов (ЗСГ) углекислого газа, то есть на глубинах более 600-1000 м. Расположение

зоны стабильности гидратов метана и углекислого газа в осадочном чехле Вилюйской синеклизы рассмотрено в [25]. Было показано, что в разрезе, состоящем в основном из газо- и водопроницаемых песчаных пород, с высоким метановым фактором пластовых вод и значительными мощностями ЗСГ, имеются благоприятные условия для формирования газогидратных залежей.

Для изучения возможности создания подземных хранилищ природного газа в гидратном состоянии были оценены границы зоны стабильности гидратов природного газа Средневилюйского газоконденсатного месторождения на некоторых площадях Вилюйской синеклизы [26]. В работе были исследованы процессы образования гидратов природного газа в модельных пористых системах, содержащих дистиллированную воду и раствор гидрокарбоната натрия с концентрацией 20 г/л. Изучение гидратообразования в пористых системах, содержащих гидрокарбонат натрия, проводилось с учетом минерализации подмерзлотных водоносных горизонтов Вилюйской синеклизы [20, 25, 27]. При сопоставлении полученных экспериментальных равновесных условий гидратообразования природного газа Средневилюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) с геотермическими градиентами пород с учетом мощности ММП на рассмотренных площадях было установлено, что верхние границы ЗСГ природного газа располагаются в толще многолетнемерзлых пород. Нижние границы ЗСГ природного газа в случае пресной воды изменяются от 930 до 1120 м, а при наличии вод гидрокарбонатно-натриевого типа с минерализацией 20 г/л границы располагаются выше на 80-360 м.

Для выделения газа из газогидратных залежей существуют три основных метода: повышение температуры в пласте, снижение давления и воздействие ингибиторами гидратообразования. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, с которыми более подробно можно ознакомиться в работах [28-33]. В последние годы предлагается метод извлечения метана из газогидратной залежи путем его замещения диоксидом углерода [34-37].

Цель работы

Целью работы является изучение состава и определение кинетических параметров процесса разложения гидратов модельных попутных газов, полученных в растворе гидрокарбоната натрия.

Объекты и методы исследования

В качестве газов-гидратообразователей были использованы природный газ Отраднинского ГКМ Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции (НГП) и природный газ Средневилюйского ГКМ Лено-Вилюйской НГП. Геологическое описание этих месторождений приведено в работах [38-43].

Для оценки возможности использования природных газов Отраднинского и Средневилюйского месторождений в качестве моделей попутных нефтяных газов необходимо сравнить условия гидратообразования природных газов с условиями образования гидратов метана и попутных нефтяных газов, составы которых были приведены в работе [44].

Попутный нефтяной газ – углеводородная смесь, которая находится в нефтяных залежах в растворенном

состоянии и выделяющаяся из нефти при снижении давления. В состав ПНГ входят метан и его гомологи от C_2 до C_6 . Содержание углеводородов в ПНГ изменяется в широких пределах: метана – от 70.32 до 92.373 %; этана – 1.76÷14.037 %; пропана – 0.774÷12.06 %; изобутана – 0.02÷2.65 %; н-бутана – 0.15÷5.37 %; н-пентана – 0÷1.77 %; гексана и высших – 0÷0.74 % [44].

Равновесные условия гидратообразования природных газов Отраднинского и Средневилюйского месторождений были рассчитаны на основании их компонентного состава, который определен методом газоадсорбционной хроматографии (табл. 1).

Природный газ Отраднинского ГКМ содержит тяжелые гомологи метана C_{5+} , концентрация которых не превышает 1% мол., также в нем присутствуют инертные газы – азот и диоксид углерода, их суммарное содержание ~8% мол. В составе природного газа Средневилюйского ГКМ отсутствуют тяжелые гомологи метана, содержание инертных газов не превышает 1% мол.

Равновесные кривые гидратообразования природных газов Отраднинского и Средневилюйского месторождений, метана и попутных нефтяных газов в воде, построенные с использованием программы PVTsim 20.0, представлены на рисунке 1. Условия образования гидратов природных газов лежат в пределах тех температур и давлений, при которых попутные нефтяные газы образуют гидраты. На основании этого был сделан вывод о том, что природные газы Отраднинского и Средневилюйского месторождений могут быть использованы в качестве моделей попутных нефтяных газов. Равновесные условия гидратообразования природных газов обоих месторождений в области низких температур практически совпадают (рис. 1), несмотря на их разный компонентный состав (табл. 1). Это связано с тем, что в природном газе Отраднинского месторождения высокое содержание азота. Известно, что наличие азота в составе смеси газов смещает равновесную кривую гидратообразования в область высоких давлений и низких температур, и чем выше содержание азота в смеси, тем больше смещение равновесной кривой [45].

Процесс гидратообразования природных газов изучен в растворе гидрокарбоната натрия. На сегодняшний день авторам неизвестны адекватные аналитические зависимости для описания равновесия «природный газ – раствор гидрокарбоната натрия», так как пластовые воды гидрокарбонатно-натриевого типа на месторождениях нефти и газа встречаются редко, а пластовые воды большинства разрабатываемых и эксплуатируемых месторождений относятся в основном хлоридно-кальциевому типу (подгруппы кальциевая и натриевая). Для определения равновесных условий гидратообразования природных газов в водах хлоридно-кальциевого типа проводят пересчет условий гидратообразования в воде по общеизвестным аналитическим зависимостям [17, 18]. В работе [46] авторами был исследован процесс образования гидратов метан-азотной смеси в растворах гидрокарбоната натрия с концентрациями 3 и 5%. Экспериментальные значения давлений и температур начала гидратообразования были сопоставлены с расчетными значениями, полученными по обобщенной модели гидратов Z_{uo} и G_{uo} [47].

Показано, что экспериментальные точки не ложатся на расчетные кривые, описывающие условия начала

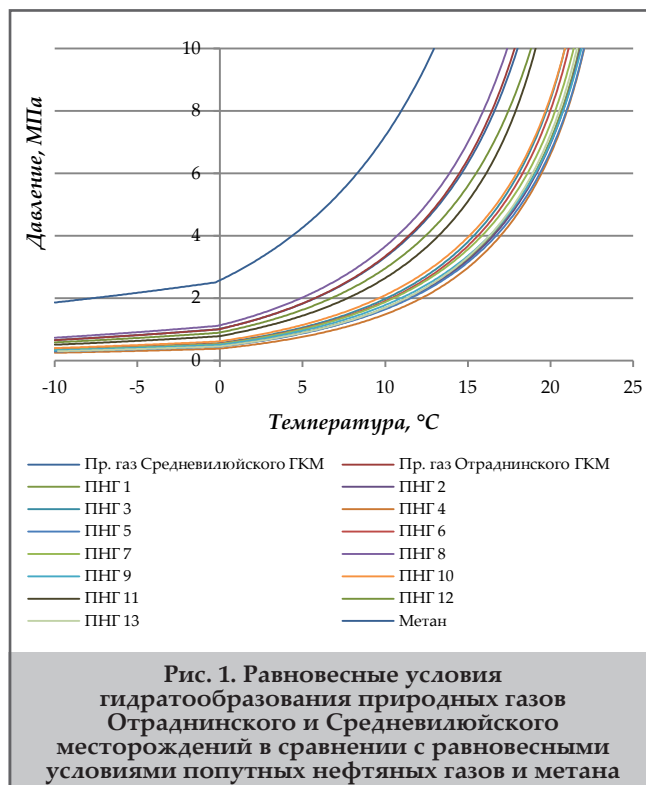


Таблица 1
Компонентные составы и физико-химические свойства природных газов

Компонент	Содержание, % мол.	
	Отраднинское ГКМ	Средневилюйское ГКМ
Метан	85.4	93.9
Этан	4.24	4.44
Пропан	1.24	1.10
Изобутан	0.128	0.087
н-бутан	0.371	0.108
Изопентан	0.0891	0
н-пентан	0.1129	0
н-гексан	0.0728	0
Диоксид углерода	0.0452	0.0559
Азот	8.08	0.33
Водород	0.052	0
Гелий	0.127	0

гидратообразования в растворах гидрокарбоната натрия. Максимальные абсолютные отклонения от расчетных значений составляют 13.96 и 10.48% для 3 и 5% растворов, соответственно. Отклонения были объяснены авторами неточностью расчетных значений параметров, использованных в обобщенной модели Z_{uo} и G_{uo} . Поэтому, в настоящей работе параметры процессов образования и разложения гидратов будут сравниваться с расчетными величинами для системы «природный газ – вода».

Известно, что гидраты природных газов при содержании в них более 0.2% мол. пропана или 0.6-28 % мол. этана образуют гидраты КС-II [45]. Высокое содержание этана (более 4% мол.) и пропана (более 1% мол.) в использованных в процессе гидратообразования природных газов, предполагает образование гидратов структуры

КС-II в растворе гидрокарбоната натрия.

Для получения гидратов природных газов был использован раствор гидрокарбоната натрия с концентрацией 2.0%, минерализация которого составляет 20.0 г/д. Раствор гидрокарбоната натрия был приготовлен из дистиллированной воды и химического реактива «Натрий углекислый кислый» квалификации ч.д.а. [48].

Компонентный состав природных газов и газов в гидратах был исследован методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе GC-2010 Plus ATF (Shimadzu, Япония) [49].

Гидраты природных газов в растворе гидрокарбоната натрия были получены при температуре 278 К и давлении 8 МПа в статических условиях в камерах высокого давления. Полезный объем камер равен 1000 см³, в камеры вносили по 100 мл раствора электролита указанной концентрации, затем камеры промывали природным газом для удаления воздуха и подавали природный газ до необходимого давления. Изменение давления в камерах фиксировали через определенные промежутки времени. Процесс образования гидратов в водных растворах считался завершенным при достижении постоянного давления газа в камерах.

Изучение кинетических параметров процесса разложения полученных гидратов проводили при температуре 298 К и атмосферном давлении. Объем выделяющегося при разложении гидратов газа измеряли каждую минуту. В ходе разложения гидратов был произведен отбор газа. По объему выделяющегося газа вычислялись степень и скорость разложения гидратов. Более детально установки для получения и разложения гидратов рассмотрены в работе [50].

Степень разложения гидратов α находили как отношение объема газа в текущий момент времени V_t к максимальному объему газа V_∞ :

$$\alpha = \frac{V_t}{V_\infty} \quad (1)$$

Скорость разложения гидратов на каждой стадии была рассчитана по формуле:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{P}{zRT^2} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (2)$$

где n – количество выделившегося газа, моль; P – давление газа (МПа) в текущий момент времени t , мин; V – объем выделившегося газа, м³; z – коэффициент сжимаемости природного газа, рассчитанный при давлении и температуре эксперимента с учетом состава газа в гидратах [41].

Степень превращения воды в гидрат рассчитывалась с учетом удельного газосодержания образцов гидратов. Гидратное число n принималось равным 5.67, что соответствует гидратам природного газа структуры КС-II. Молярные массы полученных гидратов были найдены на основании компонентного состава газа в гидратах. Коэффициент селективной адсорбции был рассчитан как отношение содержания данного компонента природного газа в гидратной фазе к содержанию этого же компонента в исходном природном газе.

Теплотворная способность газов в гидрате (теплота сгорания низшая, число Воббе низшее) рассчитаны по ГОСТ-31369-2008 [52]. Коэффициент жирности газов определяется как отношение суммы содержания гомо-

логов метана к содержанию метана в газовой смеси [53].

Результаты и их обсуждение

Изучение процесса образования гидратов

В процессе гидратообразования за счет перехода газа в твердую фазу гидрата давление в системе постепенно снижается (рис. 2). В целом, процесс гидратообразования представляет собой фазовый переход I рода и состоит из двух стадий: 1) нуклеации; 2) роста кристаллов [28]. В статических условиях гидратообразования нуклеация и рост гидратов протекают на межфазной границе жидкость – газ. После появления центров кристаллизации гидрат растет по всей свободной поверхности контакта жидкость – газ, образуя на ней гидратную пленку. Эта стадия роста гидратов характеризуется высокой скоростью. После образования гидратной пленки процесс гидратообразования резко замедляется, скорость роста гидратов лимитируется скоростью диффузии молекул газа через гидратную пленку.

В настоящей работе камеры высокого давления были заправлены при 298 К, поэтому на кривых изменения давления в процессе образования гидратов природных газов (рис. 2) можно выделить 3 стадии: 1) быстрого падения давления до достижения теплового равновесия в камерах при температуре эксперимента; 2) быстрого роста гидратов – падение давления экспоненциально; 3) медленного роста (накопления) гидратов в стационарном режиме.

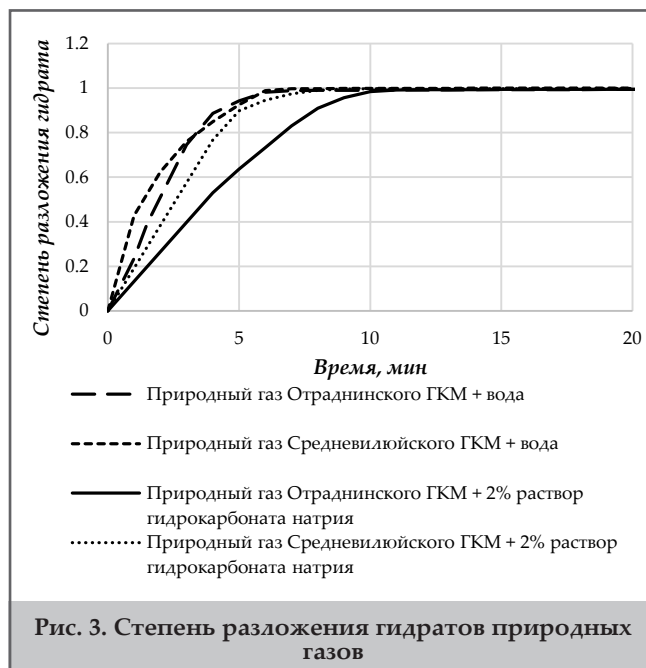
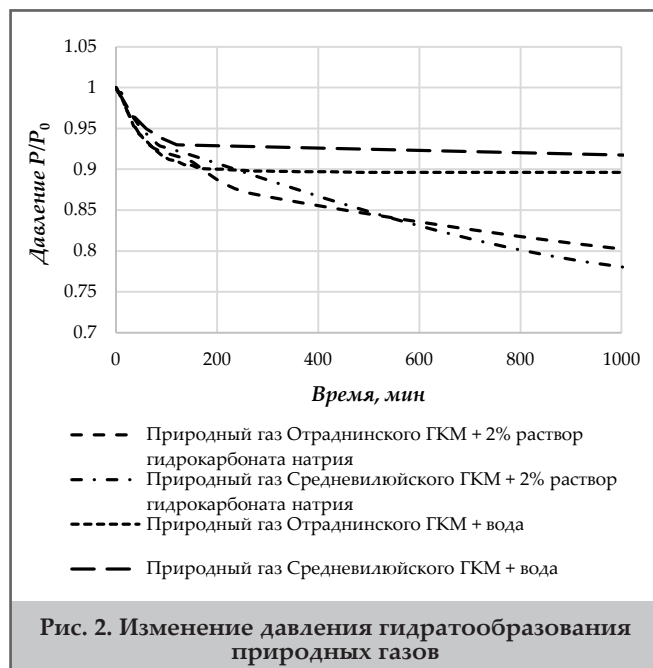
Сравнение кривых гидратообразования природных газов (рис. 2) показало, что гидратообразование газа, характеризующегося более высокой плотностью, начинается при более низком давлении при одинаковых температуре и концентрации раствора. Полученные результаты согласуются с данными работы [28], где было показано возрастание ингибирующей способности электролита заданной концентрации с повышением плотности газа.

Изменение давления ΔP , найденная как разница между давлением начала и конца гидратообразования (табл. 2), пропорциональна количеству поглощенного в процессе газа. Исходя из значений ΔP следует предположить, что в процессе гидратообразования природных газов в растворе гидрокарбоната натрия степень превращения газа в гидрат выше, чем в воде. Количество поглощенного газа при образовании гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ выше, чем при образовании гидратов природного газа Отраднинского месторождения.

Изучение процесса разложения полученных гидратов

В результате разложения гидратов были получены следующие максимальные объемы газов (табл. 3).

Кривую изотермного разложения гидратов (рис. 2) можно разделить на 2 стадии: 1) быстрого разложения; 2) стационарного режима разложения. Скорости разложения гидратов были рассчитаны на стадиях быстрого разложения гидратов и для всего процесса – средняя скорость разложения (табл. 4). Средняя скорость разложения гидратов Отраднинского и Средневилюйского месторождений, полученных в воде, на порядок выше средней скорости разложения гидратов обоих газов, полученных в растворе гидрокарбоната натрия. Скорости разложения гидратов природных газов в системах «природный газ – вода» и «природный газ – раствор» на первой стадии практически сопоставимы и выше средней скорости



разложения гидратов. Стабильность гидратов (табл. 4) можно оценить по времени разложения 50% гидратов в исследованных системах. Более стабильными являются гидраты газов, полученные в растворах гидрокарбоната натрия. Возможно, более высокая стабильность гидратов в системе «природный газ – раствор» определяется степенью превращения воды в гидрат. При получении гидратов в растворе гидрокарбоната натрия в гидратную фазу связывается больший объем природного газа, чем в воде.

Выделяющийся при разложении гидратов газ был исследован методом газоадсорбционной хроматографии, результаты приведены в таблице 5. Для сравнения полученных экспериментальных данных проведен расчет состава гидратов природных газов в воде с использованием программы PVTsim 20.0 при давлениях начала гидратообразования природных газов (табл. 2) с учетом коэффициента сжимаемости газов при этих давлениях и температуре 298.15 К (табл. 3). Сравнение составов газа в гидратах природных газов, полученных экспериментально, с расчетными данными состава гидратов в воде свидетельствует об образовании гидратов структуры КС-II

из природных газов в растворах гидрокарбоната натрия.

Образование гидратов смесей газов сопровождается селективной адсорбцией компонентов полостями каркасной решетки клатратов [54, 55]. Для определения степени селективной адсорбции компонентов в процессе гидратообразования были найдены отношения содержания компонентов газов-гидратообразователей, включенных в гидрат, к их содержанию в исходных природных газах (табл. 4). Известно, что гидратообразующая способность углеводородов тем выше, чем ниже давление диссоциации простых гидратов, образуемых индивидуальными компонентами природного газа. При образовании гидратов газовых смесей давление диссоциации индивидуальных газов необходимо сравнить с равновесными давлениями диссоциации собственно газовой смеси. Равновесные давления гидратообразования природных газов Отраднинского и Средневилюйского ГКМ в воде при температуре 278.15 К составляют 1.83 МПа и 1.82 МПа, соответственно. Поэтому, при образовании гидратов в растворе гидрокарбоната натрия в гидратной фазе концентрируются этан, пропан, бутаны, так как их

Система	$T_{\text{экс.}}$, К	$P_{\text{нач.}}$, МПа	$P_{\text{нач. тор}}$, МПа	ΔP
Природный газ Отраднинского ГКМ + вода	278	8.0	6.727	1.016
Природный газ Средневилюйского ГКМ + вода	278	8.0	7.080	1.067
Природный газ Отраднинского ГКМ + 2.0% раствор гидрокарбоната натрия	278	8.0	6.806	1.028
Природный газ Средневилюйского ГКМ + 2.0% раствор гидрокарбоната натрия	278	8.0	7.025	1.216

Концентрация раствора NaHCO_3 , %	Объем газа $V_{\text{вып}}$, л	
	гидрат природного газа Отраднинского ГКМ	гидрат природного газа Средневилюйского ГКМ
0	12.74	13.50
2.0	16.13	16.56

давление гидратообразования ниже равновесного давления гидратообразования природных газов.

Концентрирование углекислого газа в гидратах, несмотря на его более высокое равновесное давление гидратообразования по сравнению с природными газами, можно объяснить его высокой растворимостью в воде при высоких давлениях и низких температурах [56].

Увеличение доли гомологов метана в гидратах приводит к повышению молярных масс, относительных плотностей газов, теплотворной способности и коэффициен-

тов жирности (табл. 7).

По коэффициенту жирности различают сухие (0,3-8%); полужирные (8-20%); жирные (20-30%) и высокожирные газы (>30%). Исходные природные газы по классификации [53] относятся к сухим, так как их коэффициенты жирности не превышают 8% (табл. 7). Газы, выделившиеся при разложении гидратов, относятся к жирным и являются ценным сырьем для нефтегазохимической промышленности.

Параметры	Гидрат природного газа Отраднинского ГКМ		Гидрат природного газа Средневилюйского ГКМ	
	2% NaHCO ₃	Вода	2% NaHCO ₃	Вода
Средняя скорость, моль/мин	6.821·10 ⁻³	2.025·10 ⁻²	7.789·10 ⁻³	3.262·10 ⁻²
Скорость быстрой стадии разложения, моль/мин	5.046·10 ⁻²	7.690·10 ⁻²	4.892·10 ⁻²	5.030·10 ⁻²
Время разложения 50% гидратов, мин	4.016	1.993	2.700	1.589
Степень превращения воды в гидрат, %	82.13	63.36	83.73	67.43

Компонент	Содержание, % мол.					
	Гидрат природного газа Отраднинского ГКМ			Гидрат природного газа Средневилюйского ГКМ		
	Раствор 2% NaHCO ₃	Вода		Раствор 2% NaHCO ₃	Вода	
Эксперимент		Расчет	Эксперимент		Расчет	
Метан	79.43	79.05	79.37	83.72	78.82	82.05
Этан	10.09	11.55	12.46	11.19	13.88	13.28
Пропан	5.38	4.57	4.21	4.15	6.23	3.87
Изобутан	0.5248	0.4540	0.4362	0.4380	0.3770	0.3083
н-бутан	0.8692	0.9850	1.0271	0.2060	0.2470	0.3013
Диоксид углерода	0.1021	0.1000	0.0844	0.0960	0.0910	0.0981
Азот	3.60	3.29	2.41	0.19	0.362	0.09

Компонент	P _{дисг} , МПа при 278,15 К	Содержание, % мол.					
		Гидрат природного газа Отраднинского ГКМ			Гидрат природного газа Средневилюйского ГКМ		
		Раствор 2% NaHCO ₃	Вода		Раствор 2% NaHCO ₃	Вода	
Эксперимент	Расчет		Эксперимент	Расчет			
Метан	27.15	0.93	0.93	0.93	0.89	0.85	0.87
Этан	0.92	2.38	2.72	2.94	2.52	2.65	2.99
Пропан	0.50	4.34	3.69	3.40	3.77	5.15	3.52
Изобутан	0.17*	4.10	3.55	3.41	5.03	3.70	3.54
н-бутан	-	2.34	2.65	2.77	1.91	2.06	2.79
Диоксид углерода	2.24	2.26	2.21	1.87	1.72	1.82	1.75
Азот	4.26	0.44	0.41	0.30	0.58	0.62	0.28

*При температуре 280.35 К.

Таблица 7 Физико-химические свойства природных газов и газов в полученных гидратах						
Показатель	Содержание, % мол.					
	Природный газ Отрадинского ГКМ			Гидрат природного газа Средневилюйского ГКМ		
	ПГ	Газ в гидрате		ПГ	Газ в гидрате	
		Раствор 2% NaHCO ₃	Вода (эксперимент)		Раствор 2% NaHCO ₃	Вода (эксперимент)
Молярная масса, г/моль	18.32	19.95	19.97	17.11	19.10	20.07
Относительная плотность	0.634	0.688	0.690	0.592	0.658	0.693
Теплота сгорания низшая, МДж/м ³	33.03	38.81	38.70	35.10	38.54	40.52
Число Воббе низшее, МДж/м ³	41.53	46.79	46.59	45.67	47.51	48.68
Коэффициент жирности, %	7.00	21.23	22.21	6.10	19.09	26.30

Выводы

В результате проведенных исследований сформулированы следующие выводы:

1. Показано влияние относительной плотности природных газов на процесс образования гидратов: чем выше плотность газа, тем ниже его давление начала гидратообразования и тем меньше его переходит в гидратную фазу.

2. Стабильность гидратов к разложению зависит от состава исходного природного газа и жидкой фазы. С увеличением относительной плотности газа средняя скорость разложения гидратов уменьшается. Установлена более высокая стабильность гидратов природных газов, полученных в растворе гидрокарбоната натрия по сравнению с гидратами этих газов, полученными в воде.

3. В результате селективной адсорбции в гидратную фазу концентрируются углеводороды C₂-C₄, что способствует превращению сухих исходных природных газов в жирные газы – ценное сырье для нефтегазохимической промышленности.

4. Полученные закономерности также будут справедливы для процессов гидратообразования попутных нефтяных газов. Учитывая более высокое содержание углеводородов C₂-C₆ в этих газах по сравнению с природными, следует предположить более мягкие условия образования гидратов и более высокую стабильность получаемых гидратов.

5. На основании вышеизложенного можно заключить, что полученные результаты могут быть использованы при разработке научных основ технологий утилизации и хранения природных и попутных нефтяных газов в гидратном состоянии.

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта № 122011100157-5 с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

Литература

1. Сафонов, Г. В. (2020). Декарбонизация мировой экономики и Россия. *Нефтегазовая вертикаль*, 21-22, 66-70.
2. <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-convention/what-is-the-united-nations-framework-convention-on-climate-change>
3. Гимаева, А. Р., Хасанов, И. И. (2019). Перспективные методы утилизации попутного нефтяного газа на морских платформах. *Транспорт и хранение нефтепродуктов*, 2, 14-18.
4. Шаймарданова, Г. Р., Шагиева, Г. А. (2019). Проблема эффективной утилизации попутного нефтяного газа в России. *Нефтегазовое дело*, 3, 237-250.
5. Marchetti, C. (1977). On geoengineering and the CO₂ problem. *Climatic Change*, 1, 59-68.
6. Oldenburg, C. M., Pruess, R., Benson, S. M. (2001). Process modeling of CO₂ injection into natural gas reservoirs for carbon sequestration and enhanced gas recovery. *Energy & Fuel*, 15, 293-298.
7. Rice, W. (2003). Proposed system for hydrogen production from methane hydrate with sequestering of carbon dioxide hydrate. *Journal of Energy Resources Technology*, 125(4), 253-257.
8. Шагапов, В. Ш., Мусакаев, Н. Г., Хасанов, М. К. (2005). Нагнетание газа в пористый резервуар, насыщенный газом и водой. *Теплофизика и аэромеханика*, 12(4), 645-656.
9. Шагапов, В. Ш., Хасанов, М. К., Мусакаев, Н. Г. (2008). Образование газогидрата в пористом резервуаре, частично насыщенном водой, при инъекции холодного газа. *Прикладная механика и техническая физика*, 49(3), 137-150.
10. Шагапов, В. Ш., Хасанов, М. К., Гималтдинов, И. К., Столповский, М. В. (2011). Численное моделирование образования газогидрата в пористом пласте конечной протяженности при продувке его газом. *Прикладная механика и техническая физика*, 52(4), 116-126.
11. Sun, Sh.-C., Liu, Ch.-L., Ye, Yu.-G. (2013). Phase equilibrium condition of marine carbon dioxide hydrate. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 256-260.
12. Bondarev, E. A., Rozhin, I. I., Popov, V. V., Argunova, K. K. (2015). Mathematical modeling of natural gas underground storage in hydrate state. *SOCAR Proceedings*, 2, 54-67.
13. Bondarev, E. A., Rozhin, I. I., Popov, V. V., Argunova, K. K. (2015). Assessment of possibility of natural gas hydrates underground storage in permafrost regions. *Earth's Cryosphere*, 19(4), 58-67.
14. Bondarev, E. A., Rozhin, I. I., Popov, V. V., Argunova, K. K. (2018). Underground storage of natural gas in hydrate state: primary injection stage. *Journal of Engineering Thermophysics*, 27(2), 221-232.
15. Bondarev, E. A., Rozhin, I. I., Argunova, K. K. (2019). Underground storage of natural gas in hydrate state: numerical experiment. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 272, 022076.
16. Rodger, P. M. (1990). Stability of gas hydrates. *Journal of Physical Chemistry*, 94(15), 6080-6089.
17. Истомин, В. А., Квон, В. Г. (2004). Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. Москва: ООО «ИРЦ Газпром».
18. Sloan, E. D., Koh, C. A. (2008). Clathrate hydrates of natural gases. *Boca Raton: Taylor&Francis Group/CRC Press*.
19. Circone, S., Kirby, S. H., Stern, L. A. (2006). Thermodynamic calculations in the system CH₄-H₂O and methane hydrate phase equilibria. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 8232-8239.
20. Железняк, М. Н., Семенов, В. П. (2020). Геотемпературное поле и криолитозона Вилюйской синеклизы. Новосибирск: Издательство СО РАН.
21. (1969). Лено-Вилюйская нефтегазоносная провинция. Москва: Наука.
22. (1980). Геология и нефтегазоносность осадочных бассейнов Восточной Сибири. Ленинград: Недра.
23. Расулов, А. М. (2002). Борьба с гидратообразованием. *Газовая промышленность*, 2, 50-53.
24. Дучков, А. Д., Соколова, Л. С., Аюнов, Д. Е., Пермяков, М. Е. (2009). Оценка возможности захоронения углекислого газа в криолитозоне Западной Сибири. *Криосфера Земли*, 13(4), 62-68.
25. Дучков, А. Д., Железняк, М. Н., Соколова, Л. С., Семенов, В. П. (2019). Зоны стабильности гидратов метана и диоксида углерода в осадочном чехле вилюйской синеклизы. *Криосфера Земли*, 23(6), 19-26.
26. Kalacheva, L. P., Ivanova, I. K., Portnyagin, A. S., et al. (2021). Determination of the lower boundaries of the natural gas hydrates stability zone in the subpermafrost horizons of the Yakut arch of the Vilyui syncline, saturated with bicarbonate-sodium type waters. *SOCAR Proceedings*, SI2, 001-011.
27. (1989). Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: справочник / под ред. Л.М. Зорькина. Москва: Недра.
28. Макогон, Ю. Ф. (1974). Гидраты природных газов. Москва: Недра.
29. Moridis, G., Collett, T., Boswell, R., et al. (2009). Toward production from gas hydrates: current status, assessment of resources, and simulation-based evaluation of technology and potential. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 12, 745-71.
30. Liu, B., Yuan, Q., Su, K.-H., et al. (2012). Experimental Simulation of the Exploitation of Natural Gas Hydrate. *Energies*, 5(2), 466-493.
31. Jung, J., Jang, J., Santamarina, J., et al. (2012). Gas production from hydrate-bearing sediments: the role of fine particles. *Energy Fuels*, 26(1), 480-487.
32. Yamamoto, K., Kanno, T., Wang, X.-X., et al. (2017). Thermal responses of a gas hydrate-bearing sediment to a depressurization operation. *The Royal Society of Chemistry*, 7, 5554-5577.

33. Xu, T., Zhang, Z., Li, S., et al. (2021). Numerical evaluation of gas hydrate production performance of the depressurization and backfilling with an in situ supplemental heat method. *ACS Omega*, 6(18), 12274-12286.
34. Аксельрод, С. М. (2014). Разработка залежей метаногидратов методом замещения метана углекислым газом (по материалам зарубежной литературы). *Каротажник*, 242, 70-102.
35. Бородин, С. Л., Бельских, Д. С. (2018). Современное состояние исследований, связанных с извлечением метана из гидратосодержащей пористой среды. Вестник ТГУ. Физико-математическое моделирование. *Нефть, газ, энергетика*, 4(4), 131-147.
36. Цышкин, Г. Г. (2018). Термодинамические условия образования гидрата CO₂ при инъекции углекислоты в пласт, содержащий гидрат метана. *Известия РАН. Механика жидкости и газа*, 5, 103-112.
37. Hassanpouryouzband, A., Yang, J., Okwananke, A., et al. (2019). An experimental investigation on the kinetics of integrated methane recovery and CO₂ sequestration by injection of flue gas into permafrost methane hydrate reservoirs. *Scientific Reports*, 9(1), 1-9.
38. Бурова, И. А. (2010). Карбонатные коллекторы вендско-нижнекембрийского нефтегазоносного комплекса Восточной Сибири. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 5(2), http://www.ngtp.ru/rub/4/23_2010.pdf
39. Ларионова, Т. И. (2014). Перспективы аллохтона Ньюиско-Джербинской впадины на нефть и газ (Сибирская платформа). *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 9(1), http://www.ngtp.ru/rub/4/7_2014.pdf
40. Подурушин, В. Ф. (2016). Тектоника Отрадинского газоконденсатного месторождения (Южная Якутия). *Вести газовой науки: Проблемы ресурсного обеспечения газодобывающих регионов России*, 1(25), 68-74.
41. Сафронов, А. Ф., Сафронов, Т. А. (2008). Геолого-экономические аспекты развития нефтегазового комплекса Республики Саха (Якутия). *Якутск: ЯНЦ СО РАН*.
42. Сивцев, А. И. (2009). Потенциальные зоны заводнения залежи Т1-III Средневиллюйского газоконденсатного месторождения. *Нефтегазовое дело*, 10, http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Sivtzev/Sivtzev_2.pdf
43. Ситников, В. С., Алексеев, Н. Н., Павлова, К. А. и др. (2017). Новейший прогноз и актуализация освоения нефтегазовых объектов Виллюйской синеклизы. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 12(1), http://www.ngtp.ru/rub/6/9_2017.pdf
44. Рыбаков, В. А., Буров, В. Д., Рыбаков, Д. Б., Трушин, К. С. (2008). Особенности сжигания попутного нефтяного газа в газотурбинных установках. *Турбины и дизели*, 3, 2-8.
45. Истомин, В. А., Якушев, В. С. (1992). Газовые гидраты в природных условиях. *Москва: Недра*.
46. Mei, D.-H., Liao, J., Yang, J.-T. Guo, T.-M. (1996). Experimental and modeling studies on the hydrate formation of a methane + nitrogen gas mixture in the presence of aqueous electrolyte solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(11), 4342-4347.
47. Zuo, Y., Søren, G., Guo, T. (1996). Equation of state based hydrate model for natural gas systems containing brine and polar inhibitor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 4(3), 189-202.
48. (2001). ГОСТ 4201-79. Реактивы. Натрий углекислый кислый. Технические условия. *Москва: ИПК Издательство стандартов*.
49. (2009). ГОСТ 31371.7-2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов. *Москва: Стандартинформ*.
50. Kalacheva, L. P., Rozhin, I. I., Portnyagin, A. S. (2018). Study of hydrates formation in mineralized solutions and kinetic regularity of their decomposition. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 193(1), 012026.
51. (2016). ГОСТ 30319.3-2015. Газ природный. Методы расчета физических свойств. Вычисление физических свойств на основе данных о компонентном составе. *Москва: Стандартинформ*.
52. (2009). ГОСТ 31369-2008. Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава. *Москва: Стандартинформ*.
53. Пирогов, С. Ю., Акулов, Л. А., Ведерников, М. В. И др. (2006). Природный газ. Метан: справочник. *Санкт-Петербург: НПО «Профессионал»*.
54. (1971). Нестехиометрические соединения / под ред. Л. Манделькорна. *Москва: Химия*.
55. Бык, С. Ш., Фомина, В. И. (1968). Газовые гидраты. *Успехи химии*, 37(6), 1097-1135.
56. Намиот, А. Ю. (1991). Растворимость газов в воде. *Москва: Недра*.

References

1. Safonov, G. V. (2020). Dekarbonizatsiya mirovoy ekonomiki i Rossiya. *Neftegazovaya vertikal*, 21-22, 66-70.
2. <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-convention/what-is-the-united-nations-framework-convention-on-climate-change>
3. Gimaeva, A. R., Khasanov, I. I. (2019). Floating plants for processing natural and associated oil gas under the arctic conditions. *Transport and Storage of Oil Products and Hydrocarbons*, 2, 14-18.
4. Shaimardanova, G. R., Shagieva, G. A. Efficient utilization of associated petroleum gas in Russia. *Oil and Gas Business*, 3, 237-250.
5. Marchetti, C. (1977). On geoengineering and the CO₂ problem. *Climatic Change*, 1, 59-68.
6. Oldenburg, C. M., Pruess, R., Benson, S. M. (2001). Process modeling of CO₂ injection into natural gas reservoirs for carbon sequestration and enhanced gas recovery. *Energy & Fuel*, 15, 293-298.
7. Rice, W. (2003). Proposed system for hydrogen production from methane hydrate with sequestering of carbon dioxide hydrate. *Journal of Energy Resources Technology*, 125(4), 253-257.
8. Shagapov, V. Sh., Musakayev, N. G., Khasanov, M. K. (2005). Nagnetaniye gaza v poristy rezervuar, насыщенный газом и водой. *Teplofizika i Aeromekhanika*, 12(4), 645-656
9. Shagapov, V. Sh., Khasanov, M. K., Musakaev, N. G. (2008). Formation of a gas hydrate due to injection of a cold gas into a porous reservoir partly saturated by water. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 49(3), 462-472.
10. Shagapov, V. Sh., Khasanov, M. K., Gimaltdinov, I. K., Stolpovskii, M. V. (2011). Numerical modeling of formation of a gas hydrate in a finite-length porous bed purged by a gas. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 52, 599.
11. Sun, Sh.-C., Liu, Ch.-L., Ye, Yu.-G. (2013). Phase equilibrium condition of marine carbon dioxide hydrate. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 256-260.
12. Bondarev, E. A., Rozhin, I. I., Popov, V. V., Argunova, K. K. (2015). Mathematical modeling of natural gas underground storage in hydrate state. *SOCAR Proceedings*, 2, 54-67.
13. Bondarev, E. A., Rozhin, I. I., Popov, V. V., Argunova, K. K. (2015). Assessment of possibility of natural gas hydrates underground storage in permafrost regions. *Earth's Cryosphere*, 19(4), 58-67.
14. Bondarev, E. A., Rozhin, I. I., Popov, V. V., Argunova, K. K. (2018). Underground storage of natural gas in hydrate state: primary injection stage. *Journal of Engineering Thermophysics*, 27(2), 221-232.
15. Bondarev, E. A., Rozhin, I. I., Argunova, K. K. (2019). Underground storage of natural gas in hydrate state: numerical experiment. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 272, 022076.
16. Rodger, P. M. (1990). Stability of gas hydrates. *Journal of Physical Chemistry*, 94(15), 6080-6089.
17. Istomin, V. A., Kvon, V. G. (2004). The prevention and liquidation of gas hydrates in of gas production systems. *Moscow: IRTs Gazprom*.
18. Sloan, E. D., Koh, C. A. (2008). Clathrate hydrates of natural gases. *Boca Raton: Taylor&Francis Group/CRC Press*.
19. Circone, S., Kirby, S. H., Stern, L. A. (2006). Thermodynamic calculations in the system CH₄-H₂O and methane hydrate phase equilibria. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 8232-8239.
20. Zheleznyak, M. N., Semenov, V. P. (2020). Geotemperaturnoye pole i kriolitozona Vilyuyskoy sineklizy. *Novosibirsk: Izdatel'stvo SO RAN*.
21. (1969). Leno-Vilyuyskaya neftegazonosnaya provintsiya. *Moskva: Nauka*.
22. (1980). Geologiya i neftegazonosnost' osadochnykh basseynov Vostochnoy Sibiri. *Leningrad: Nedra*.
23. Rasulov, A. M. (2002). Bor'ba s gidratoobrazovaniyem. *Gazovaya promyshlennost*, 2, 50-53.
24. Duchkov, A. D., Sokolova, L. S., Ayunov, D. E., Permyakov, M. E. (2009). Assesment of potential of West Siberian permafrost for the carbon dioxide storage. *Earth's Cryosphere*, 13(4), 62-68.
25. Duchkov, A. D., Zheleznyak, M. N., Sokolova, L. S., Semenov, V. P. (2019). Methane and carbon dioxide hydrate stability zones in the sedimentary cover of the Vilyui syncline. *Earth's Cryosphere*, 23(6), 19-26.
26. Kalacheva, L. P., Ivanova, I. K., Portnyagin, A. S., et al. (2021). Determination of the lower boundaries of the natural gas hydrates stability zone in the subpermafrost horizons of the Yakut arch of the Vilyui syncline, saturated with bicarbonate-sodium type waters. *SOCAR Proceedings*, SI2, 001-011.
27. (1989). Vody neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy SSSR: spravochnik / pod red. L.M. Zor'kina. *Moskva: Nedra*.
28. Makogon, Yu. F. (1974). Hydrates of natural gases. *Moscow: Nedra*.
29. Moridis, G., Collett, T., Boswell, R., et al. (2009). Toward production from gas hydrates: current status, assessment of resources, and simulation-based evaluation of technology and potential. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 12, 745-71.
30. Liu, B., Yuan, Q., Su, K.-H., et al. (2012). Experimental Simulation of the Exploitation of Natural Gas Hydrate. *Energies*, 5(2), 466-493.
31. Jung, J., Jang, J., Santamarina, J., et al. (2012). Gas production from hydrate-bearing sediments: the role of fine particles. *Energy Fuels*, 26(1), 480-487.
32. Yamamoto, K., Kanno, T., Wang, X.-X., et al. (2017). Thermal responses of a gas hydrate-bearing sediment to a depressurization operation. *The Royal Society of Chemistry*, 7, 5554-5577.
33. Xu, T., Zhang, Z., Li, S., et al. (2021). Numerical evaluation of gas hydrate production performance of the depressurization and backfilling with an in situ supplemental heat method. *ACS Omega*, 6(18), 12274-12286.
34. Aksel'rod, S. M. (2014). Razrabotka zalezhey metanogidratov metodom zameshcheniya metana uglekislym gazom (po materialam zarubezhnoy literatury). *Karotazhnik*, 242, 70-102.

35. Borodin, S. L., Belskikh, D. S. (2018). The current state of researches related to the extraction of methane from a porous medium containing hydrate. Tyumen State University Herald. *Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, 4(4), 131-147.
36. Tsypkin, G. G. (2018). Thermodynamic conditions for the formation of CO₂ hydrate upon injection of carbon dioxide into the formation containing methane hydrate. *Fluid Dynamics*, 5, 103-112.
37. Hassanpouryouzband, A., Yang, J., Okwananke, A., et al. (2019). An experimental investigation on the kinetics of integrated methane recovery and CO₂ sequestration by injection of flue gas into permafrost methane hydrate reservoirs. *Scientific Reports*, 9(1), 1-9.
38. Burova, I. A. (2010). Carbonate reservoirs of the Vendian-Lower Cambrian petroleum complex, Eastern Siberia. *Petroleum Geology - Theoretical and Applied Studies*, 5(2), http://www.ngtp.ru/rub/4/23_2010.pdf
39. Larionova, T. I. (2014). Petroleum prospects of allochthon of Nyuya-Dzherba depression (Siberian Platform). *Petroleum Geology - Theoretical and Applied Studies*, 9(1), http://www.ngtp.ru/rub/4/7_2014.pdf
40. Podurushin, V. F. (2016). Tektonika Otradninskogo gazokondensatnogo mestorozhdeniya (Yuzhnaya Yakutiya). *Vesti Gazovoy Nauki: Problemy resursnogo obespecheniya gazodobyvayushchikh regionov Rossii*, 1(25), 68-74.
41. Safronov, A. F., Safronov, T. A. (2008). Geologo-ekonomicheskiye aspekty razvitiya neftegazovogo kompleksa Respubliki Sakha (Yakutiya). *Yakutsk: YANTS SO RAN*.
42. Sivtzev, A. I. (2009). Potential zones of waterflooding of the reservoir t1-iii of the srednevelyuisky gas condensate field. *Oil and Gas Business*, 10, http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Sivtzev/Sivtzev_2.pdf
43. Sitnikov, V. S., Alekseev, N. N., Pavlova, K. A., et al. Newest forecast and data updating of Vilyuy Syncline (Eastern Siberia) petroleum objects. *Petroleum Geology - Theoretical and Applied Studies*, 12(1), http://www.ngtp.ru/rub/6/9_2017.pdf
44. Рыбаков, В. А., Бузов, В. Д., Рыбаков, Д. Б., Трушин, К. С. (2008). Особенности сжигания попутного нефтяного газа в газотурбинных установках. *Турбины и дизели*, 3, 2-8.
45. Истомин, В. А., Якушев, В. С. (1992). Газовые гидраты в природных условиях. *Москва: Недра*.
46. Mei, D.-H., Liao, J., Yang, J.-T. Guo, T.-M. (1996). Experimental and modeling studies on the hydrate formation of a methane + nitrogen gas mixture in the presence of aqueous electrolyte solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(11), 4342-4347.
47. Zuo, Y., Søren, G., Guo, T. (1996). Equation of state based hydrate model for natural gas systems containing brine and polar inhibitor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 4(3), 189-202.
48. (2001). GOST 4201-79. Reagents. Sodium bicarbonate. Specifications. *Moscow: IPK Izdatelstvo standartov*.
49. (2009). GOST 31371.7-2008. Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography method. Part 7. Measurement procedure of the mole fraction of components. *Moscow: Standartinform*.
50. Kalacheva, L. P., Rozhin, I. I., Portnyagin, A. S. (2018). Study of hydrates formation in mineralized solutions and kinetic regularity of their decomposition. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 193(1), 012026.
51. (2016). GOST 30319.3-2015. Natural gas. Methods of calculation of physical properties. Calculation of physical properties on base information on component composition. *Moscow: Standartinform*.
52. (2009). GOST 31369-2008. Natural gas. Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition. *Moscow: Standartinform*.
53. Pirogov, S. Yu., Akulov, L. A., Vedernikov, M. V., et al. (2006). Natural gas. Methane: a reference book. Saint Petersburg: NGO «Professional».
54. (1971). Nonstoichiometric compounds / Ed. L. Mandelkorn. *Moscow: Chemistry*.
55. Byk, S. Sh., Fomina, V. I. (1968). *Gas hydrates. Russian Chemical Reviews*, 37(6), 469-491.
56. Namiot, A. Yu. (1991). Solubility of gases in water. *Moscow: Nedra*.

Оценка возможности хранения природных и попутных нефтяных газов в гидратном состоянии

Л.П. Калачева, И.К. Иванова, А.С. Портнягин, В.К. Иванов
Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

Реферат

Целью настоящей работы является исследование процессов образования и разложения гидратов природных газов. Природные газы Отрадинского и Средневилюйского газоконденсатных месторождений выбраны в качестве моделей попутных нефтяных газов. В работе изучено образование гидратов природных газов в воде, в 2% растворе гидрокарбоната натрия и определены кинетические параметры разложения гидратов этих газов. Установлено, что гидратообразование природного газа с более высокой относительной плотностью начинается при более низких давлениях при одинаковой температуре. Степень превращения воды в гидрат повышается с уменьшением относительной плотности газа. По сравнению с водой, стабильность гидратов, полученных в растворе гидрокарбоната натрия, практически в 2 раза выше. Концентрирование гомологов метана C₂-C₄ в гидратах приводит к увеличению коэффициента жирности газов. Сделан вывод о возможности утилизации и хранения природных и попутных нефтяных газов в гидратном состоянии.

Ключевые слова: природный газ; попутный нефтяной газ; утилизация; гидраты природного газа; равновесные условия гидратообразования; гидрокарбонатно-натриевый тип вод; коэффициент жирности.

Təbii və səmt neft qazlarının hidrat vəziyyətində saxlama imkanlarının qiymətləndirilməsi

L. P. Kalaçeva, İ. K. İvanova, A. S. Portyaqin, V. K. İvanov
Rusiya Elmlər Akademiyasının Sibir Bölməsinin Neft və Qaz Problemləri İnstitutu, Yakutsk, Rusiya

Xülasə

İşin məqsədi təbii qazların hidratlarının formalaşması və parçalanma proseslərinin öyrənilməsidir. Səmt neft qazlarının modelləri kimi, Otradninskoye və Sredneviyuyskoye qaz-kondensat yataqlarının təbii qazları seçilib. İşdə təbii qazların hidratlarının suda, sodyum bikarbonatın 2% həllində əmələgəlməsi öyrənilmiş və bu qazların hidratlarının parçalanmasının kinetik parametrləri müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, daha yüksək nisbi sıxlıqlı təbii qazın hidrat əmələ gəlməsi eyni temperaturda daha aşağı təzyiqlərdə başlayır. Suyun hidrata çevrilməsi dərəcəsi qazın nisbi sıxlığının azalması ilə artır. Su ilə müqayisədə sodyum bikarbonatın həllində əldə edilən hidratların sabitliyi praktiki olaraq, 2 dəfə yüksəkdir. C₂-C₄ metan homoloqların hidratlarda cəmləşməsi qazların yağlılıq əmsalının artmasına gətirib çıxarır. Təbii və səmt neft qazlarının hidrat vəziyyətində utiliasiyasının və saxlanılmasının mümkünlüyü qənaətinə gəlinmişdir.

Açar sözlər: təbii qaz; səmt qaz; utiliasiya; təbii qazın hidratları; hidratlaşmanın tarazlıq şərtləri; hidrokarbonat-natrium sular növü; yağlılıq əmsali.