



**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРИРОДНОГО ГАЗА
НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ**

Л. П. Калачева¹, А. С. Портнягин¹, С. А. Соловьева¹, А. И. Николаев^{2,1}

¹*Институт проблем нефти и газа СО РАН – обособленное подразделение*

²*Якутский газоперерабатывающий завод АО “Сахатранснефтегаз”,*

E-mail: lpko@mail.ru, ул. Октябрьская 1, г. Якутск 677980, Республика Саха (Якутия), Россия

Изучены процессы образования и разложения гидратов природных газов Средневилюйского и Отраднинского газоконденсатных месторождений Якутии в модельных растворах гидрокарбонатно-натриевого типа. Установлено, что с увеличением концентрации растворов уменьшаются объемы газов, связанных в гидрат, а состав газа влияет на процесс разложения полученных гидратов. Показано, что с увеличением молярной массы природного газа уменьшаются скорости разложения гидратов.

Природный газ, газовые гидраты, гидратообразование, разложение гидратов

**INFLUENCE OF NATURAL GAS COMPOSITION
ON THE PROCESSES OF HYDRATE FORMATION AND DECOMPOSITION**

L. P. Kalacheva¹, A. S. Portnyagin¹, S. A. Solovyeva¹, and A. I. Nikolaev^{2,1}

¹*Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,*

²*Yakutian Gas Processing Plant of JSC Sakhatransneftegaz,*

E-mail: lpko@mail.ru, ul. Oktyabrskaya 1, Yakutsk 677980, Republic of Sakha (Yakutia), Russia

The processes of formation and decomposition of natural gas hydrates of the Sredneviluyiskiy and Otradninskiy gas condensate fields of Yakutia in model solutions of the sodium hydrocarbonate type have been studied. It was found that with an increase in the concentration of solutions, the volumes of gases bound into the hydrate decrease, and the composition of gas affects the decomposition of the obtained hydrates. It is shown that with an increase in the molar mass of natural gas, the rates of hydrate decomposition decrease.

Natural gas, gas hydrates, hydrate formation, decomposition of hydrates

Средневилюйское газоконденсатное месторождение (ГКМ) в настоящее время является основной сырьевой базой для газоснабжения города Якутска и центральных районов Республики Саха (Якутия). Оно расположено в 80 км ниже г. Вилюйска. Месторождение приурочено к одноименному локальному поднятию на Средневилюйско-Толонском куполовидном поднятии, осложняющем западный склон Хапчагайского мегавала. По сейсмическому отражающему горизонту Ю₃³, стратиграфически приуроченному к бергеинской свите (верхняя юра), Средневилюйское локальное поднятие представляет собой брахиантиклинальную складку субширотного простирания размером 34×22 км и амплитудой около 350 м. Структурные планы поднятия по

Работа выполнена в рамках госзаказа Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0377-2018-0002) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Республики Саха (Якутия) (проект № 18-45-140035 p_a).

юрским и нижнетриасовым отложениям совпадают. Месторождение относится к категории многозалежных. Промышленные притоки газа получены из пласта P₂-Ia тарагайской толщи, из пласта T₁-III таганджинской, из горизонтов: T₁-II, T₁-Ia и T₁-I мономской; J₁-I кызылсырской; J₃-II нижневилульской; J₃-I марыкчанской свит. Основные запасы газа и конденсата Средневилульского месторождения сосредоточены в породах нижнего триаса и приурочены к высокопродуктивному горизонту, залегающему в кровельной части усть-кельтерской свиты. Глубина залегания продуктивных пластов от 1430 до 3180 м. Эффективная мощность пластов от 3.3 до 9.4 м; мощность основного продуктивного пласта нижнего триаса до 33.4 м. Пористость песчаников 13.0–21.9 %, проницаемость 1.0–25 Д. Газо-водяной контакт залежей находится в интервале от –1344 до –3051 м. Начальное пластовое давление 13.9–35.6 МПа, температура 30.5–67 °С. Месторождение введено в разработку в 1985 г. Добыча газа в настоящее время составляет порядка 1.5 млрд м³ в год [1, 2].

Отрадинское ГКМ является сырьевой базой для снабжения природным газом г. Ленска и близлежащих территорий. Месторождение находится в 65 км к северо-западу от г. Ленска. Оно находится в северо-западной части Ньюско-Джербинской впадины (НДВ) Предпатомского прогиба и приурочено к одноименной сложно построенной положительной структуре, расположенной в пределах Северо-Ньюской чешуйчато-надвиговой зоны. По отражающему горизонту KB размеры Отрадинской структуры составляют 75×5 км (по расчетной изогипсе –2150 м), амплитуда 310 м [3]. На месторождении продуктивен юрхский горизонт. Он сложен доломитами с прослоями известняков и представлен тремя пластами (Ю-I, Ю-II, Ю-III). Толщина горизонта изменяется от 80 м (северо-восточный склон Непско-Ботуобинской антеклизы) до 135 м на востоке НДВ. Пласты отделяются друг от друга слоями глин. Флюидоупором для юрхского продуктивного горизонта служат карбонатные отложения нижнебилирской подсвиты. Открытая пористость пластов-коллекторов изменяется от 4 до 14 %, эффективная мощность от 2.4 до 17.2 м, проницаемость $197.3 \cdot 10^{-15}$ м³ [4]. Выявлена также газоконденсатная залежь в карбонатных отложениях телгеспитской свиты (V2). Пластовая температура по горизонту Vtlg составляет +14.5 °С, пластовое давление — 18.72 МПа. Месторождение введено в разработку в 2009 г. В настоящее время на Отрадинском ГКМ работают скважины № 314-2 и № 314-3 в режиме опытно-промышленной эксплуатации. Дебиты газа составляют 185.90 тыс. м³/сут [5].

Промышленное освоение этих месторождений потребовало решения ряда проблем, связанных с условиями залегания продуктивных горизонтов и наличием многолетнемерзлых пород. Добыча газа сопровождается образованием газовых гидратов в призабойной зоне, стволах и на устье скважин. К такому случаю также могут привести временная остановка скважин, наличие влаги в газе и т. д. [6–9].

В данной работе исследованы условия образования гидратов двух природных газов, различающихся по своей молярной массе, а также процессы разложения полученных гидратов. Получение гидратов проводилось в растворах гидрокарбоната натрия с концентрациями 0.25 и 2 % масс, что соответствует минерализации пластовых вод гидрокарбонатно-натриевого типа месторождений Восточной Сибири. В качестве газов-гидратообразователей использованы природные газы Средневилульского и Отрадинского газоконденсатных месторождений. Компонентный состав газов (табл. 1) определен методом газоадсорбционной хроматографии по ГОСТ [10]. Природные газы указанных месторождений различаются по своему составу и физико-химическим свойствам. Природный газ Средневилульского ГКМ, в отличие от газа Отрадинского месторождения, характеризуется высоким содержанием метана и отсутствием в нем компонентов C₅+, водорода и гелия, а в природном газе Отрадинского месторождения — высоким содержанием азота.

ТАБЛИЦА 1. Компонентный состав и физико-химические свойства природных газов

Компонент	Состав, % мол.	
	Средневилюйское ГКМ	Отрадинское ГКМ
Метан	93.9 ± 0.1	85.4 ± 0.1
Этан	4.44 ± 0.02	4.24 ± 0.02
Пропан	1.10 ± 0.02	1.24 ± 0.02
Изобутан	0.087 ± 0.005	0.128 ± 0.005
н-бутан	0.108 ± 0.005	0.371 ± 0.005
Изопентан	0	0.0891 ± 0.0001
н-пентан	0	0.1129 ± 0.0001
н-гексан	0	0.0728 ± 0.0001
Углекислый газ	0.0559 ± 0.0001	0.0452 ± 0.0001
Азот	0.33 ± 0.02	8.08 ± 0.02
Водород	0	0.052 ± 0.005
Гелий	0	0.127 ± 0.005
Молярная масса, г/моль	17.11	18.32

В лабораторных условиях гидраты природного газа в растворах гидрокарбоната натрия были получены при температуре 278 К и давлении 8 МПа. Эксперименты проводились на установке закрытого типа в статических условиях в камерах высокого давления. Каждая камера представляла собой стальной стакан объемом 1000 см³, закрытый стальной крышкой, который снабжался манометром типа МО-160 (точность 0.4) и вентилем для ввода газа. В камеру поступало 100 мл раствора электролита указанной концентрации, затем из баллона подавался природный газ. Изменение давления в камерах фиксировалось через определенные промежутки времени. Процесс образования гидратов в водных растворах считался завершенным при постоянстве давления газа в камерах.

На основании полученных данных построены кривые газопоглощения, нормированные на начальное давление газа, в зависимости от времени (рис. 1). С ростом концентрации растворов давление газа, при котором заканчивается процесс гидратообразования увеличивается. Это характерно как для процесса образования гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ, так и природного газа Отрадинского месторождения. Однако ход кривых гидратообразования зависит от состава газа. Гидратообразование природного газа Средневилюйского месторождения (кривые 1 и 2) заканчивается при более высоких давлениях по сравнению с процессом образования гидратов газа Отрадинского ГКМ (кривые 3 и 4).

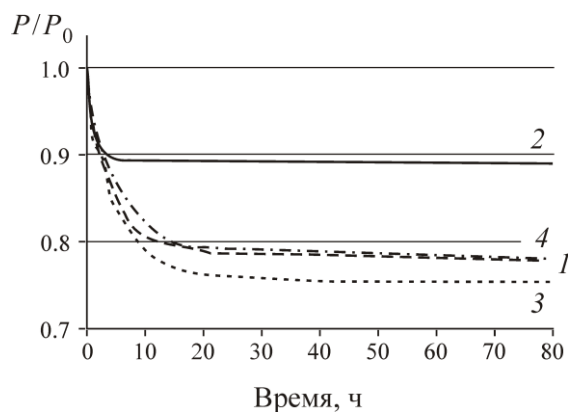


Рис. 1. Нормированные на начальное давление кривые газопоглощения при образовании гидратов природных газов Средневилюйского ГКМ (1 — 0.25 % NaHCO₃; 2 — 2 % NaHCO₃) и Отрадинского ГКМ (3 — 0.25 % NaHCO₃; 4 — 2 % NaHCO₃)

Для изучения кинетических особенностей разложения гидратов определяли скорость выделения газа, заключенного в гидраты. С этой целью была собрана экспериментальная установка (рис. 2). Проведен следующий эксперимент: образец гидрата помещался в герметичную камеру 1, которая погружалась в термостат 2, установленный на температуру 278 К. Счетчик газа барабанного типа подключался к камере ГСБ-400 3. Если необходимо было провести определение компонентного состава выделившегося газа, его собирали в газовую бюретку 4. Объем выделяющегося газа измеряли каждую минуту.

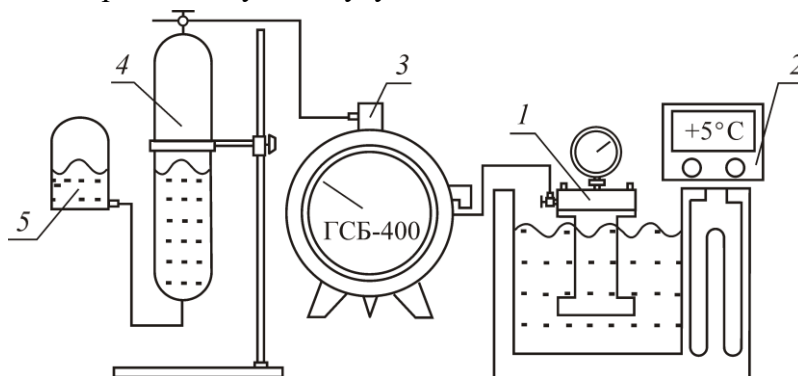


Рис. 2. Схема установки разложения гидратов природного газа: 1 — камера; 2 — термостат; 3 — счетчик газа ГСБ-400; 4 — газовая бюретка; 5 — уравнительный сосуд

В результате разложения гидратов получены следующие объемы газов V_∞ (табл. 2). Видно, что с увеличением концентрации растворов гидрокарбоната натрия уменьшаются объемы газов, связанных в гидрат.

ТАБЛИЦА 2. Объемы газов, выделившихся при разложении гидратов

Концентрация растворов NaHCO_3 , %	Объем газа V_∞ , л	
	Средневилюйское ГКМ	Отраднинское ГКМ
0.25	17.77	17.79
2	16.20	16.12

На основании полученных объемов газов рассчитывали степень превращения гидратов α как отношение объема газа в текущий момент времени V_t к максимальному объему газа V_∞ , выделившегося из гидрата: $\alpha = V_t / V_\infty$. На рис. 3 приведены кривые зависимости степени разложения гидратов от времени их разложения, которые представляют собой сигмоидные кривые без периода индукции. Для реакции разложения гидратов, образованных природным газом Средневилюйского ГКМ, период ускорения реакции короче периода замедления (кривые 1 и 2), а для Отраднинского ГКМ наблюдается обратная картина (кривые 3 и 4). Следовательно, в первом случае гидраты разлагаются быстрее, чем во втором.

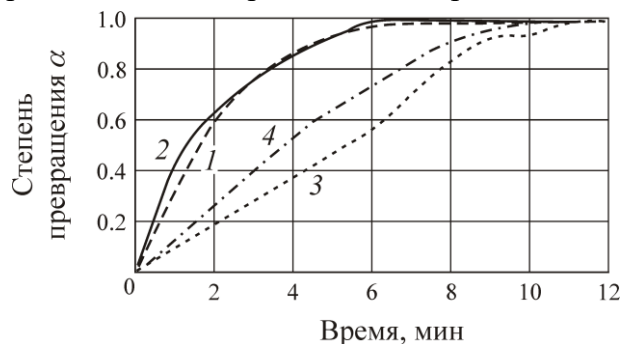


Рис. 3. Зависимость степени разложения от времени разложения гидратов природных газов Средневилюйского ГКМ (1 — 0.25 % NaHCO_3 ; 2 — 2 % NaHCO_3) и Отраднинского ГКМ (3 — 0.25 % NaHCO_3 ; 4 — 2 % NaHCO_3)

По кривым зависимости α от времени рассчитаны средние скорости разложения гидратов как обратная величина времени разложения 50% гидратов: $\mathcal{Q}_{cp} = 1/\tau_{0.5}$ (табл. 3). Скорости разложения гидратов с повышением концентрации растворов увеличиваются, причем гидраты природного газа Средневилюйского ГКМ разлагаются быстрее гидратов, образованных природным газом Отраднинского месторождения.

ТАБЛИЦА 3. Средние скорости разложения гидратов

Месторождение	Средневилюйское ГКМ		Отраднинское ГКМ	
Концентрация раствора NaHCO_3 , % мас.	0.25	2	0.25	2
Средняя скорость разложения гидратов, мин^{-1}	0.625	0.769	0.185	0.263

ВЫВОДЫ

Установлено, что состав природного газа влияет на процессы образования и разложения гидратов, полученных в растворах гидрокарбоната натрия. С увеличением концентрации растворов уменьшаются объемы газов, связанных в гидрат. Состав газа влияет на процесс разложения полученных гидратов. Так, с увеличением молярной массы природного газа уменьшаются средние скорости разложения гидратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. **Safronov A. F. and Safronov T. A.** Geological and Economic Aspects of the Development of the Oil and Gas Complex of the Republic of Sakha (Yakutia), Yakutsk, Publishing House of YRC SB RAS, 2008, 184 pp. (in Russian) [**Сафронов А. Ф., Сафронов Т. А.** Геолого-экономические аспекты развития нефтегазового комплекса Республики Саха (Якутия). — Якутск: Изд-во ЯНЦ СО РАН, 2008. — 184 с.]
2. **Sitnikov V. S., Alekseev N. N., Pavlova K. A., Pogodaev A. V., and Sleptsova M. I.** Newest forecast and de-velopment updating of Vilyuiskaya syncline petroleum objects, Petroleum Geology. Theoretical and Applied Studies, 2017, vol. 12, no. 1. — http://www.ngtp.ru/rub/6/9_2017.pdf [**Ситников В. С., Алексеев Н. Н., Павлова К. А., Погодаев А. В., Слепцова М. И.** Новейший прогноз и актуализация освоения нефтегазовых объектов Вилюйской синеклизы // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2017. — Т. 12. — № 1. — http://www.ngtp.ru/rub/6/9_2017.pdf]
3. **Podurushin V. F.** Tectonics of the Otradnyy gascondensate field (South Yakutiya), Lead Gas Science. Issues for resource provision of gasextractive regions of Russia, Moscow, Gazprom VNIIGAZ, 2016, no. 1 (25), pp. 68–74. [**Подурушин В. Ф.** Тектоника Отраднинского газоконденсатного месторождения (Южная Якутия) // Вести газовой науки: Проблемы ресурсного обеспечения газодобывающих регионов России. — М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2016. — № 1 (25). — С. 68–74.]
4. **Larionova T. I.** Petroleum prospects for allochton of Nyuya-Dzherba depression (Siberian Platform), Petroleum Geology. Theoretical and Applied Studies, 2014, vol. 9, no. 1. — http://www.ngtp.ru/rub/4/7_2014.pdf 5 [**Ларионова Т. И.** Перспективы аллохтона Нюйско-Джербинской впадины на нефть и газ (Сибирская платформа) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2014. — Т. 9. — № 1. — http://www.ngtp.ru/rub/4/7_2014.pdf 5]
5. **Burova I. A.** Carbonate reservoirs of the Vendian-Lower Cambrian petroleum complex, Eastern Siberia, Petroleum Geology. Theoretical and Applied Studies, 2010, vol. 5, no. 2. — http://www.ngtp.ru/rub/4/23_2010.pdf (in Russian) [**Бурова И. А.** Карбонатные коллекторы вендско-нижнекембрийского нефтегазоносного комплекса Восточной Сибири // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2010. — Т. 5. — № 2. — http://www.ngtp.ru/rub/4/23_2010.pdf]

6. **Vasil'eva Z. A., Efimov S. I., and Yakushev V. S.** Prediction of thermal interaction between oil/gas wells and intra-permafrost metastable gas hydrates, *Earth's Cryosphere*, 2016, no. 1, pp. 60–63. [**Васильева З. А., Ефимов С. И., Якушев В. С.** Прогнозирование теплового взаимодействия нефтегазодобывающих скважин и многолетнемерзлых пород, содержащих метастабильные газогидраты // *Криосфера Земли*. — 2016. — № 1. — С. 60–63.]
7. **Bondarev E. A., Argunova K. K., and Rozhin I. I.** Influence of reservoir parameters on hydrate formation in gas wells, *Gas Industry*, 2012, Special Issue 676, pp. 95–99. [**Бондарев Э. А., Аргунова К. К., Рожин И. И.** Влияние пластовых параметров на образование гидратов в газовых скважинах // *Газовая промышленность*. — 2012. — Спецвыпуск № 676. — С. 95–99.]
8. **Maiski R. A., Khafizov F. M., Mukhametzyanov I. Z., and Gorlov S. N.** Monitoring hydrate formation in the production system and natural gas transport in cold climates, *Oil and gas business*, 2015, no. 4(13), pp. 109–114. [**Майский Р. А., Хафизов Ф. М., Мухаметзянов И. З., Горлов С. Н.** Мониторинг гидратообразования в системах добычи и транспорта природного газа в условиях холодных климатических зон // *Нефтегазовое дело*. — 2015. — № 4(13). — С. 109–114.]
9. **Yefimov V. V., Khaluylun D. V., and Khaliulina L. E.** Problems of separation in the formation of gas hydrates on the elements of internal devices of separators in the field preparation of natural gas, *International scientific review*, 2018, no. 1(40), pp. 27–34. [**Ефимов В. В., Халиулин Д. В., Халиулина Л. Э.** Образование газовых гидратов на элементах внутренних устройств сепараторов при промышленной подготовке природного газа // *International scientific review*. — 2018. — №1(40). — С. 27–34.]
10. **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, Standardinform, 2009, 22 pp. (in Russian) [**ГОСТ 31371.7-2008.** Природный газ. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов. — М.: Стандартинформ, 2009. — 22 с.]