

УДК 662.76 (045)
DOI 10.22213/2410-9304-2017-4-75-82

В. Н. Диденко, доктор технических наук, профессор
Е. М. Кашин, соискатель
К. С. Мерзлякова, магистрант
ИжГТУ имени М. Т. Калашникова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОГИДРАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА

Статья посвящена расчетному анализу особенностей образования газовых гидратов в попутных нефтяных газах (ПНГ) с высоким содержанием азота.

Постановлением Правительства РФ № 1148 от 8 ноября 2012 г. нефтедобывающим компаниям разрешается сжигать в факелах не более 5 % объема полученного попутного нефтяного газа, а оставшиеся 95 % должны быть утилизированы. На некоторых месторождениях нефти Удмуртской Республики ПНГ сильно забалластирован азотом N_2 (до 90 % по объемному составу) и имеет малое значение нижней теплоты сгорания, менее 8,00 МДж/м³, что существенно сужает выбор путей его утилизации.

В статье рассматривается способ утилизации попутного нефтяного газа с высоким содержанием азота, заключающийся в использовании процесса гидратообразования для отделения азота от всех остальных компонентов попутного нефтяного газа. Выделенный азот может рассеиваться в окружающем воздухе без каких-либо экологических последствий, а также использоваться как товарный продукт. Смесь горючих газов, полученная после удаления балласта (азота), имеет высокую теплоту сгорания, которая эффективно может утилизироваться сжиганием в различных теплоэнергетических установках для выработки электрической энергии, а также в нагревательных печах или топках котлов без превышения предельно допустимой концентрации (ПДК) по оксидам азота, что избавит нефтяные компании от уплаты штрафов.

Для заключения о технической реализуемости газогидратных технологий отделения азота от остальных компонентов попутного нефтяного газа необходимо дать ответ на вопрос о принципиальной возможности образования газогидратов в газе с высоким содержанием азота (до 90 %). Этому вопросу посвящено данное исследование.

Ключевые слова: забалластированный нефтяной газ, разделение газа, газовый гидрат, термобарические условия гидратообразования, методы расчета.

Постановлением Правительства РФ № 1148 от 08 ноября 2012 г. нефтеперерабатывающим компаниям разрешается сжигать в факелах не более 5 % объема полученного попутного нефтяного газа (ПНГ), а оставшиеся 95 % под угрозой серьезных штрафов должны быть утилизированы. ПНГ – это многокомпонентный газ, растворенный в нефти и выделяющийся из нее при понижении давления в процессе сепарации. Помимо углеводородов ПНГ содержит негорючие примеси, в том числе азот. На некоторых месторождениях Удмуртии содержание N_2 достигает почти 90 %. Такой забалластированный азотом ПНГ имеет малую теплоту сгорания и при сжигании образует NO_x – соединения, относящиеся к веществам второго класса опасности. Разрабатываемые рядом фирм технологии сжигания низкокалорийного ПНГ совместно с природным газом или каким-либо жидким топливом, включая товарную нефть, лишь усугубляют образование оксидов азота за счет повышения температуры горения. Существует мнение, что такой ПНГ лучше рассеивать в воздухе без сжигания, но и этот способ не избавит

нефтедобывающие компании от экологических платежей [1]. В настоящее время известны такие способы утилизации ПНГ без его сжигания: закачка газа обратно в пласт, химическая переработка газа с использованием абсорбционного или криогенного разделения газа на компоненты. Так, в Польше природный газ с высоким содержанием N_2 сначала осушают и извлекают из него тяжелые углеводороды, а далее отделяют метан от азота с помощью дорогостоящих криогенных технологий [2]. Но эти способы требуют больших финансовых вложений и серьезных решений технологических проблем. Таким образом, нужны новые относительно недорогие технологии утилизации ПНГ. К ним можно отнести технологии, основанные на газогидратообразовании. Так, в книге А. И. Гриценко, В. А. Истомина «Сбор и промысловая переработка газов на северных месторождениях России» отмечается, что конкурентоспособной схемой разделения азотно-метановых смесей является газогидратная технология (отделение метана от азота за счет образования газового гидрата, обогащенного метаном), которая в на-

стоящее время вполне может быть доведена до практического применения.

Газовые гидраты – твердые снегообразные (кристаллические) вещества, получающиеся при соединении газа с водой при определенных значениях давления и температуры. На рис. 1 представлены кривые равновесных состояний «газ – жидкость» и «газогидрат – жидкость» для различных газов. Способность углеводородов образовывать газогидраты возрастает с увеличением их молекулярной массы.

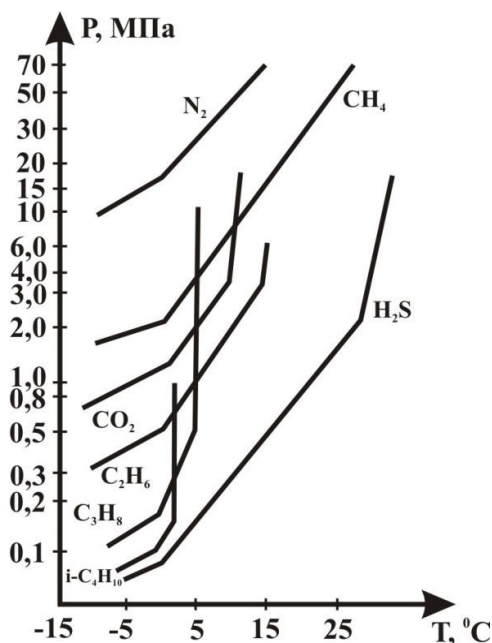


Рис. 1. Зависимость равновесного давления гидратообразования от температуры от различных газов

Наиболее легко, т. е. при меньших давлениях, образуют газогидраты сероводород H_2S и этан C_2H_6 . Из углеводородов ряда C_nH_{2n} гидраты образуют только этилен (C_2H_4) и пропилен (C_3H_6). Для смеси различных газов образуются смешанные гидраты, например, типа $C_3H_8 \cdot 2CH_4 \cdot 17H_2O$.

Использованию гидратообразования для разделения газовых смесей на компоненты посвящено большое количество научных работ и патентов, которые представлены в следующих источниках [3–14], но до промышленных технологий дело еще не дошло.

Суть способа утилизации ПНГ с высоким содержанием N_2 заключается в использовании процесса гидратообразования для отделения азота от всех остальных компонентов ПНГ. Выделенный из ПНГ азот как компонент атмосферы по предельно допустимой концентрации (ПДК) не нормируется и может рассеиваться в

окружающем воздухе без каких-либо экологических последствий и, соответственно, штрафов. Также возможно применение газогидратного разделения ПНГ для получения товарного азота. Смесь горючих газов, которая осталась после удаления из ПНГ балласта в виде N_2 , имеет высокую теплоту сгорания и может эффективно сжигаться в различных нагревательных печах, топках котлов и в установках для выработки электрической энергии без превышения ПДК по оксидам азота.

Возможность реализации данного способа зависит от ответа на вопрос о способности к гидратообразованию газов с высоким содержанием азота (до 90 %). Этому вопросу посвящено данное исследование.

В литературе содержатся противоречивые сведения о влиянии изменения содержания N_2 на равновесные параметры гидратообразования смеси газов. В публикациях последнего времени содержатся результаты опытов, где объемные содержания N_2 в газе-гидратообразователе не превышают 25 %. Авторы этих публикаций сходятся во мнении, что N_2 затрудняет образование газогидратов: считается, что каждые 10 % содержания N_2 в газе повышают равновесные давления гидратообразования (P_T) на 20–30 % по сравнению с тем же газом без примесей азота. Есть утверждение о невозможности гидратообразования смеси газов при содержании азота более 50 % по объему. Но в то же время в техническом указании (Макогона Ю. Ф., Хорошилова В. А.

Инструкция по предупреждению и борьбе с гидратообразованием в скважинах и промышленных коммуникациях на месторождениях Крайнего Севера) приводятся результаты экспериментов по определению термобарических параметров гидратообразования природного газа с содержанием N_2 63,8 % по объему. Анализ этих сведений позволяет предположить, что неоднозначность влияния содержания N_2 на величину P_T зависит от величины содержания в газе-гидратообразователе некоторых его компонентов. В практике борьбы с гидратообразованием в газопроводах широко используется метод графического определения равновесного термобарического состояния гидратообразования по монограммам, составленным для различных значений относительной плотности газа по воздуху – $\bar{\rho}$ (рис. 2) [15].

Поскольку увеличение содержания азота смеси газов приводит к увеличению $\bar{\rho}$, то из этой монограммы формально следует вывод об

однозначном понижении $P_{\Gamma}(t = \text{const})$ при повышении содержания N_2 в ПНГ любого состава. Но метод определения P_{Γ} (или t_{Γ}) по величине $\bar{\rho}$ применим только для газов, близких по составу газам (табл. 1), использованным при получении номограммы (рис. 2). Все газы в табл. 1 не содержат азот, поэтому $\bar{\rho}$ нельзя считать универсальной характеристикой для определения равновесных параметров гидратообразования ПНГ с высоким содержанием азота.

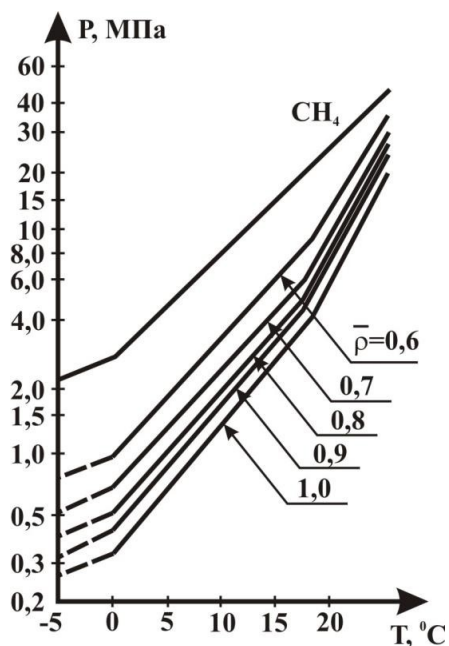


Рис. 2. Номограмма для определения равновесных параметров гидратообразования углеводородных газов по их относительной плотности (по воздуху)

Таблица 1. Состав базовых газов для построения номограммы, рис. 1–2

Компоненты газа	Содержание в газах (объемное), %				
	Газ № 1	Газ № 2	Газ № 3	Газ № 4	Газ № 5
Метан	92,67	86,05	73,5	64,98	54,71
Этан	5,290	6,06	13,4	17,77	17,45
Пропан	1,380	3,39	6,9	11,18	13,30
Изобутан	0,182	0,84	0,8	1,50	2,10
Нормальный бутан	0,338	1,36	2,4	4,14	6,40
Пентан +высшие	0,140	2,30	3,0	3,43	6,04
Сумма всех компонентов, №	100	100	100	100	100
Плотности по воздуху	0,603	0,704	0,803	0,906	1,023

Как следует из табл. 1, увеличение относительной плотности $\bar{\rho}$ базовых газов происходит

ло, прежде всего, за счет увеличения в них содержания этана и пропана. Но в учебной литературе (Вяхирева Р. И., Коротаева Ю. П., Кабанова Н. И. Теория и опыт добычи газа) подчеркивается, что наличие в газовой смеси $C_2H_6, C_3H_8, i-C_4H_{10}, CO_2, H_2S$ приводит к улучшению гидратообразования, т. е. к уменьшению давления гидратообразования P_{Γ} при постоянной температуре гидратообразования t_{Γ} или, наоборот, к повышению t_{Γ} при постоянном давлении. Все остальные газы, в том числе и нормальный бутан $n-C_4H_{10}$, ухудшают условия образования гидратов метаносодержащих газовых смесей. Так, при температуре $t = 5$ °C добавка к CH_4 всего одного процента пропана понижает P_{Γ} в 1,68 раза (с 4,2 до 2,5 МПа). Аналогично, добавка одного процента этана к метану также понижает P_{Γ} , но в меньшей степени (~ в 1,1 раза).

Как уже отмечалось, природные газы и ПНГ в большинстве случаев образуют смешанные гидраты. Важным требованием к промышленной технологии отделения азота от остальной смеси газов ПНГ является обеспечение технически приемлемого уровня давления в реакторе – гидратообразователе. Из выше приведенного анализа следует, что снизить равновесное давление гидратообразования $P_{\Gamma}(t = \text{const})$ ПНГ может присутствие в его составе компонентов, улучшающих условия гидратообразования. Температура гидратообразования выбирается из технико-экономических и технологических соображений с учетом критической температуры гидратообразования этих компонентов $t_{\text{кр}}$. При температуре гидратообразования, превышающей $t_{\text{кр}}$, гидратообразование невозможно ни при каком давлении. Для этана (C_2H_6) – $t_{\text{кр}} = +14,5$ °C, для пропана (C_3H_8) – $t_{\text{кр}} = +5,5$ °C, для изобутана $i-C_4H_{10}$ – $t_{\text{кр}} = +1,5$ °C. Ранее было показано, что при заданной температуре гидратообразования пропан более эффективно снижает P_{Γ} , нежели этан (C_2H_6), поэтому температура гидратообразования должна быть несколько ниже $t_{\text{кр}}$ для пропана. На этом основании все дальнейшие расчеты выполнялись при температуре гидратообразования $+(4...5)$ °C. Изобутан, который по сравнению с пропаном и этаном в ПНГ содержится в малых количествах, при температуре $+(4...5)$ °C в гидратообразовании не участвует

и остается в жидкой фазе вместе с непрореагировавшей водой. Для практики важной особенностью образования смешанных гидратов природных газов и ПНГ, содержащих компоненты, улучшающие гидратообразование (пропан, этан, сероводород, углекислый газ), является то, что в состав получаемых гидратов включаются компоненты, для которых индивидуальное равновесное давление гидратообразования P_{Gi} выше P_G для газовой смеси в реакторе. Состав газогидрата не совпадает с составом исходного газа и зависит от парциальных давлений компонентов исходного газа, давления и температуры в реакторе-гидратообразователе. Чем выше давление в реакторе над равновесным давлением гидратообразования при температуре $t = \text{const}$, тем большее количество компонентов легких газов-гидратообразователей будет в смешанном гидрате.

В качестве расчетного метода определения равновесных параметров гидратообразования ПНГ с высоким содержанием N_2 авторами был выбран метод Карсона и Катца (Carson and Katz) [16, 17]. В основу метода была положена гипотеза Вилкокса, Карсона, Катца (Wilcox, Carson and Katz) о том, что гидраты природных газов можно считать твердыми растворами. По этому методу условие образования гидратов имеет вид

$$\sum \frac{y_i}{k_i} \geq 1, \quad (1)$$

где y_i – объемная (молярная) доля i -го газа; k_i – константа равновесия i -го газа, найденная опытным путем и зависящая от P и t .

В качестве i -х газов учитываются углеводороды от метана до изобутана, а также CO_2 , N_2 , H_2S .

Равновесные параметры гидратообразования определяются из условия $\sum \frac{y_i}{k_i} = 1$ путем интерполяции (или экстраполяции) по вычисленным значениям $\sum \frac{y_i}{k_i}$ для двух неравновесных давлений P_1 и P_2 , близких к ожидаемому равновесному P_G .

В табл. 2 и 3 представлены результаты расчетов $\sum \frac{y_i}{k_i}$ для двух составов газов с различным содержанием азота, для которых из опытов известны равновесные давления гидратообразова-

ния P_G при температуре гидратации $t = +5$ °С, приведенные, как уже указывалось ранее, в техническом указании «Инструкция по предупреждению и борьбе с гидратообразованием...» Ю. Ф. Макогона.

Таблица 2. Результаты расчета равновесного давления гидратообразования P_G для газа с $N_2 = 25$ % при $t = +5$ °С

Компоненты газа	Объемный состав (%)	Объемная (молярная) доля y_i	Неравновесные состояния			
			$P_1 = 1,4$ МПа		$P_2 = 1,4$ МПа	
			k_i	$\frac{y_i}{k_i}$	k_i	$\frac{y_i}{k_i}$
CH_4	67,4	0,674	2,357	0,2859	1,43	0,0471
C_2H_6	3,7	0,037	0,51	0,0725	0,15	0,247
C_3H_8	1,9	0,019	0,063	0,3016	0,022	0,863
$i-C_4H_{10}$	0,6	0,006	0,045	0,133	0,012	0,5
CO_2	0,8	0,008	1,03	0,000291	0,56	–
N_2	25	0,25	5,0	0,05	4,5	0,0555
$\sum \frac{y_i}{k_i}$				0,843		2,136
P_G , МПа				1,57		

По данным опытов, взятых также из выше представленной инструкции, при $t = +5$ °С равновесное давление гидратообразования газа с $N_2 = 25$ % составило $P_G = 1,78$ МПа, что отличается от расчетного на 11,8 %.

Таблица 3. Результаты расчета равновесного давления гидратообразования P_G для газа с $N_2 = 0$ % при $t = +5$ °С

Компоненты газа	Объемный состав (%)	Объемная (молярная) доля y_i	Неравновесные состояния			
			$P_1 = 1,4$ МПа		$P_2 = 1,4$ МПа	
			k_i	$\frac{y_i}{k_i}$	k_i	$\frac{y_i}{k_i}$
CH_4	94,97	0,9497	2,357	0,4030	1,43	0,664
C_2H_6	2,96	0,0296	0,51	0,0580	0,15	0,197
C_3H_8	0,81	0,0081	0,063	0,1290	0,022	0,368
$i-C_4H_{10}$	0,20	0,0020	0,045	0,044	0,012	0,167
CO_2	0,42	0,0042	1,03	0,0041	0,056	0,0075
N_2	0	0	5,0	0	4,5	0
$\sum \frac{y_i}{k_i}$				0,639		1,4035
P_G , МПа				2,06		

По данным опытов, при $t = +5$ °С равновесное давление гидратообразования газа с $N_2 = 0$ % (табл. 3) равно $P_{\Gamma} = 2,55$ МПа. Таким образом, расхождение расчетных и опытных значений составило 19,2 %. С учетом графических погрешностей нахождения k_i по номограммам и погрешностей экспериментов совпадение расчетных и опытных значений P_{Γ} для обоих газов (табл. 2 и 3) можно считать удовлетворительным.

Более важен полученный качественный результат: вопреки представлениям о возрастании P_{Γ} при увеличении содержания азота, для газа с $N_2 = 25$ % расчетным путем, как и в опытах, получено меньшее значение P_{Γ} , чем для газа с $N_2 = 0$ %. Относительное уменьшение P_{Γ} при увеличении содержания N_2 от 0 до 25 % составило в расчетах $\frac{2,06}{1,57} = 1,31$ раза, а в опытах

$$\frac{2,55}{1,8} = 1,42 \text{ раза. Расхождение расчетов и опытов по этому показателю составило } 7,7 \%, \text{ что можно считать удовлетворительным.}$$

Таким образом, результаты расчетов подтверждают ранее высказанное предположение о неоднозначности влияния содержания азота на величину P_{Γ} в зависимости от содержания в газе C_2H_6 и C_3H_8 .

Для проверки работоспособности метода Карсона и Катца при содержаниях в газе азота более 25 % были проведены расчеты $N_2 = 63,8$ %, результаты которых представлены в табл. 4.

В табл. 4 значение P_2 ограничено величиной 10 МПа из-за больших графических погрешностей определения констант равновесия по номограммам при $P_2 > 10$ МПа. Поскольку при $P_2 = 10$ МПа расчетное значение $\sum \frac{y_i}{k_i} < 1$, то равновесное P_{Γ} определялось экстраполяцией. В учебном пособии Р. И. Вяхирева «Теория и опыт добычи газа» для данного газа (табл. 4) равновесное давление гидратообразования P_{Γ} , полученное опытным путем при значении P_{Γ} , полученное опытным путем для $t_{\Gamma} = +10$ °С, равно $P_{\Gamma} = 18,32$ МПа.

Таблица 4. Результаты расчета равновесного давления гидратообразования P_{Γ} для газа с $N_2 = 63,8$ % при $t = +10$ °С

Компоненты газа	Объемный состав (%)	Объемная (молярная) доля y_i	Неравновесные состояния			
			$P_1 = 1,4$ МПа		$P_2 = 1,4$ МПа	
			k_i	$\frac{y_i}{k_i}$	k_i	$\frac{y_i}{k_i}$
CH_4	34,6	0,346	1,5	0,231	0,95	0,364
C_2H_6	0,9	0,009	0,38	0,0236	0,1	0,09
C_3H_8	0,1	0,001	–	$t \geq t_{кр}$ ($t_{кр} = 5,5$ °С)	–	–
N_2	63,8	0,638	7,0	0,091	3,0	0,213
CO_2	0,6	0,006	1,5	0,004	–	–
$\sum \frac{y_i}{k_i}$				0,35		0,667
$P_{\Gamma}, \text{ МПа}$				16,83		

Таким образом, расхождение расчетных и опытных значений P_{Γ} в данном случае составило 8,2 %, что также можно признать удовлетворительным.

На практике нашел применение эмпирический метод Пономарева, ориентированный на попутный газ. По этому методу расчет P_{Γ} ведется по формуле [18]

$$\lg P = \alpha(t + \beta), \tag{2}$$

где коэффициенты α и β должны определяться экспериментально для каждого состава ПНГ.

На практике также используется методика ВНИИ газа [19], по которой равновесное давление гидратообразования P_{Γ} определяется по равновесным давлениям гидратообразования $P_{\Gamma i}$ всех i -х компонентов газа при заданной температуре по зависимости:

$$\frac{1}{P_{\Gamma}} = \sum \frac{y_i}{P_{\Gamma i}}. \tag{3}$$

Окончательно для дальнейших расчетов гидратообразования ПНГ с высоким содержанием азота (до 90 %) был выбран метод Карсона и Катца, обеспечивающий приемлемое количественное и качественное согласование расчетных и опытных значений P_{Γ} и t .

В табл. 5 представлены результаты расчетного определения P_{Γ} при $t = +5$ °С ПНГ с содержанием азота $N_2 = 89,03$ % одного из нефтяных месторождений Удмуртской Республики.

Из анализа результатов табл. 5 следует два важных вывода:

1) ПНГ с высоким содержанием азота (89,03 % по объему) может образовывать гидраты при температуре $t = +5\text{ }^\circ\text{C}$, если давление в реакторе-гидратообразователе будет больше (или равно) $P_r = 1,8\text{ МПа}$. Это относительно небольшое значение давления P_r , что вполне приемлемо для реализации промышленных газогидратных технологий.

2) Выполнение условия газогидратообразования при найденном значении P_r обеспечено главным образом за счет присутствия в составе ПНГ пропана в количестве всего 2,31 % по объему.

Таблица 5. Результаты расчета равновесного давления гидратообразования P_r для газа с $N_2 = 89,03\%$ при $t = +5\text{ }^\circ\text{C}$

Компоненты газа	Объемный состав (%)	Объемная (молярная) доля y_i	Неравновесные состояния			
			$P_1 = 1,4\text{ МПа}$		$P_2 = 1,4\text{ МПа}$	
			k_i	$\frac{y_i}{k_i}$	k_i	$\frac{y_i}{k_i}$
CH_4	4,18	0,0418	2,357	0,0177	1,43	0,0292
C_2H_6	2,04	0,0204	0,51	0,04	0,15	0,136
C_3H_8	2,31	0,0231	0,063	0,3666	0,022	1,05
$i-C_4H_{10}$	0,42	0,0042	0,045	0,0933	0,012	0,35
$n-C_4H_{10}$	1,03	0,0103	–	–	–	–
CO_2	0,03	0,0003	1,03	0,000291	0,8	0,00038
$i-C_5H_{12}$	0,33	0,0033	–	–	–	–
$n-C_5H_{12}$	0,32	0,0032	–	–	–	–
Гексаны	0,20	0,0020	–	–	–	–
O_2	0,11	0,0011	–	–	–	–
N_2	89,03	0,8903	5,0	0,178	4,5	0,198
$\sum \frac{y_i}{k_i}$				0,696		1,763
$P_r, \text{ МПа}$						1,799

Библиографические ссылки

- Максимов В. Я. Попутная проблема: использование и утилизация нефтяного газа на предприятиях нефтегазового комплекса // Промышленная экологическая безопасность. 2007. № 11 (13).
- Гриценко В. И., Истомин В. А. Сбор и промышленная подготовка газа на северных месторождениях России. М.: Недра, 1999. 368 с.
- Патент РФ № 2006106896/15. 20.07.2008. Гузеев В. В., Дульбеев В. В., Соколов Д. С., Гузеева Т. И. Газогидратный способ разделения газов // Патент России № 2329092. 2006.

- Патент РФ № 2000129300/12. 27.06.2002. Акчуринов Х. И., Язовцев В. В., Климин О. В. Способ переработки продуктов сгорания и устройство для его осуществления // Патент России № 2183984. 2000.

- Патент РФ № 2011106772/03. 20.01.2013. А. В., Афанасьев В. Я., Линник В. Ю., Удут В. Н., Язев В. А., Яшин Д. Ю. Система утилизации и использования попутного нефтяного газа // Патент России № 2472923. 2011.

- Патент РФ № 95114200. 10.09.1998. Просвирнин В. Ю., Евтеев В. К. Способ разделения биогаза // Патент России № 2118560. 1995.

- Семенов А. П., Винокуров В. А. Исследование гидратного процесса разделения газовых смесей // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И. М. Губкина. 2009. № 2.

- Семенов А. П., Винокуров В. А., Иванов Е. В., Гуцин П. А. Исследование процесса разделения метан-пропановых смесей газогидратным методом с использованием уникальной установки // Территория нефтегаз. 2009. № 8.

- Семенов А. П., Винокуров В. А. Разделение смесей метан-пропан с помощью процессов гидратообразования // Технологии нефти и газа. 2009. № 6.

- Семенов А. П. Исследование гидратного процесса разделения некоторых газовых смесей // Материалы докладов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»: сборник тезисов докл. конф. (Москва, 13–18 апреля 2009 г.). М., 2009. 229 с.

- Семенов А. П. Исследование процессов разделения газовых смесей газогидратным методом // Современные проблемы переработки природного газа и газоконденсата: тезисы докл. Всерос. конф. (Москва, 6–9 октября 2009 г.). М., 2009. 15 с.

- Семенов А. П. Разработка газогидратного метода разделения компонентов природного и попутного газов: автореф. дис. канд. техн. наук. М., 2009. 120 с.

- Семенов А. П., Винокуров В. А. Газогидратное разделение газовых смесей // Международная конференция «Перспективы освоения газогидратных месторождений»: тезисы докл. конф. (17–18 ноября 2009). М., 2009. С. 156–159.

- Патент РФ № 2006106896/15. 20.07.2008. Гузеев В. В., Дульбеев В. В., Соколов Д. С., Гузеева Т. И. Газогидратный способ разделения смеси газов // Патент России № 2329092. 2006.

- Макогон Ю. Ф., Хорошилов В. А., Карчажкина М. Т., Саркисянц Г. А. Инструкция по предупреждению и борьбе с гидратообразованием в скважинах и промысловых коммуникациях на месторождениях Крайнего Севера. М.: Министерство газовой промышленности, 1971. 87 с.

- Макогон Ю. Ф., Хорошилов В. А., Карчажкина М. Т. Борьба с гидратами при транспортировке природных газов: краткое пособие для инж.-техн. работников магистральных газопроводов. М.: ВНИИ газ, 1963. 46 с.

17. Макогон Ю. Ф., Саркисянц Г. А. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газа. М. : Недра, 1966. 187 с.

18. Пономарев Г. В. Условия образования гидратов природных и попутных газов. Куйбышев : НИИ НП, 1960. Вып. 2. 152 с.

19. Истомин В. А., Квон В. Г., Якушев В. С. Инструкции по инженерным методам расчета условий гидратообразования. М. : ВНИИ газ, 1989. 85 с.

References

1. Maksimov V. Ya. (2007). *Promyshlennaya ekologicheskaya bezopasnost'* [Industrial environmental safety], no. 11 (13) (in Russ.).

2. Gritsenko V. I., Istomin V. A. (1999). *Sbor i promyslovaya podgotovka gaza na severnykh mestorozhdeniyakh Rossii* [Gathering and field preparation of gas in the northern fields of Russia], Moscow: Nedra (in Russ.).

3. Guzeev V. V., Dul'beev V. V., Sokolov D. S., Guzeeva T. I. (2006) Patent RU 2329092, 20.07.2008.

4. Akchurin Kh. I., Yazovtsev V. V., Klimin O. V. Patent RU 2183984, 27.06.2002.

5. A. V., Afanas'ev V. Ya., Linnik V. Yu., Uduv V. N., Yazev V. A., Yashin D. Yu. Patent RU 2472923, 20.01.2013.

6. Prosvirnin V. Yu., Evteev V. K. Patent RU 2118560, 10.09.1998.

7. Semenov A. P., Vinokurov V. A. (2009). *Issledovanie gidratnogo protsessa razdeleniya gazovykh smesei* [Investigation of the hydrate separation of gas mixtures]. Proceedings of the *Trudy Rossiiskogo gosudarstvennogo universiteta nefti i gaza imeni I. M.*, no. 2 (In Russ.).

8. Semenov A. P., Vinokurov V. A., Ivanov E. V., Gushchin P. A. (2009). *Territoriya neftegaz* [Territory of oil and gas], no. 8 (In Russ.).

9. Semenov A. P., Vinokurov V. A. (2009). *Tekhnologii nefti i gaza* [Oil and gas technologies], no. 6 (In Russ.).

10. Semenov A. P. (2009) *Issledovanie gidratnogo protsessa razdeleniya nekotorykh gazovykh smesei* [Investigation of the hydrate separation of some gas mixtures]. Proceedings of the *Materialy dokladov XVI Mezhdunarodnoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh «Lomonosov»: sbornik tezisov dokl. konf., 13 – 18 aprelya 2009 g.* Moscow, 229 p. (In Russ.).

11. Semenov A. P. (2009). *Issledovanie protsessov razdeleniya gazovykh smesei gazogidratnym metodom* [Investigation of the processes of separation of gas mixtures by gas hydrate method]. Proceedings of the *Sovremennye problemy pererabotki prirodnogo gaza i gazokondensata: tezisov dokl. Vseros. konf., 6-9 oktyabrya 2009 g.* Moscow, 15 p. (In Russ.).

12. Semenov A. P. (2009). *Razrabotka gazogidratnogo metoda razdeleniya komponentov prirodnogo i poputnogo gazov* [Development of a gas-hydrate method for separation of natural and associated gas components] (Abstract of PhD Thesis), Moscow, 120 p. (In Russ.).

13. Semenov A. P., Vinokurov V. A. (2009). *Gazogidratnoe razdelenie gazovykh smesei* [Gas hydrate separation of gas mixtures]. Proceedings of the *Mezhdunarodnaya konferentsiya «Perspektivy osvoeniya gazogidratnykh mestorozhdenii»: tezisov dokl. konf., 17-18 noyabrya 2009 g.* Moscow, p. 156-159 (In Russ.).

14. Guzeev V. V., Dul'beev V. V., Sokolov D. S., Guzeeva T. I. Patent RU 2329092, 20.07.2008.

15. Makogon Yu. F., Khoroshilov V. A., Karchazhkina M. T., Sarkis'yants G. A. (1971). *Instruktsiya po preduprezhdeniyu i bor'be s gidratoobrazovaniem v skvazhinakh i promyslovykh kommunikatsiyakh na mestorozhdeniyakh Krainego Severa* [Instructions for the prevention and control of hydrate formation in wells and field communications in the Far North]. Moscow: Ministerstvo gazovoy promyshlennosti (In Russ.).

16. Makogon Yu. F., Khoroshilov V. A., Korchazhkina M. T. (1963) *Bor'ba s gidratami pri transportirovke prirodnnykh gazov* [Combating hydrates in the transport of natural gases]. Moscow: VNIIGaz (In Russ.).

17. Makogon, Yu. F., Sarkis'yants G. A. (1966)/ *Preduprezhdenie obrazovaniya gidratov pri dobyche i transporte gaza* [Prevention of hydrate formation during gas production and transport]. Moscow: Nedra (In Russ.).

18. Ponomarev G. V. (1960) *Usloviya obrazovaniya gidratov prirodnnykh i poputnykh gazov* [Conditions for the formation of hydrates of natural and associated gases]. Kuybyshev: NIINP, vol. 2 (In Russ.).

19. Istomin V. A., Kvon V. G., Yakushev V. S. (1989) *Instruktsiya po inzhenernym metodam rascheta uslovii gidratoobrazovaniya* [Instruction on engineering methods for calculating hydrate formation conditions]. Moscow: VNIIGaz (In Russ.).

V. N. Didenko, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov ISTU

E. M. Kashin, Post-graduate, Kalashnikov ISTU

K. S. Merzlyakova, Master's Degree Student, Kalashnikov ISTU

Investigation of Possibilities of Applying the Hydrate Techniques for Fractioning the Associated Petroleum Gas with High Nitrogen Content

The paper is devoted to the settlement analysis of features of formation of gas hydrates in the associated petroleum gas (APG) with the high content of nitrogen.

According to the resolution of the Government of the Russian Federation No. 1148 of November 8, 2012 the oil-extracting companies are allowed to burn not more than 5% of volume of the received associated petroleum gas in torches, and the remained

95% have to be utilized. On some oil fields of the Udmurt Republic the APG is heavily ballasted by nitrogen (to 90% of volume structure) and has low heat of combustion that significantly narrows the choice of ways of its utilization.

The paper deals with the process of utilization of the associated petroleum gas with a high nitrogen content, which is realized in the process of purification (hydrate formation) to separate nitrogen from all other components of APG. Nitrogen, separated from other components, can be dispersed in the ambient air without any environmental consequences or used as a commodity product. The mixture of combustible gases remaining after removal of APG ballast in the form of N_2 is effectively used for combustion in various heat power installations.

For a conclusion about the technical feasibility of using gas hydrate technology to separate nitrogen from the other components of the APG is needed to answer the question about the possible formation of gas hydrates in APG with a high content of nitrogen (up to 90%). This research is devoted to this question.

Keywords: ballasted oil gas, gas separation, gas hydrate, pressure temperature conditions of hydrate formation, calculation methods.

Получено: 16.10.17