

ОЧИСТКА ОТ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ ОТХОДЯЩИХ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ НЕФТЕГАЗОВОГО ПРОИЗВОДСТВА СРЕДНЕБОТОУБИНСКОГО НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В СРЕДЕ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ

М. С. Иванова, К. О. Томский*

Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова,

г. Якутск, Российская Федерация

*Ims.06@mail.ru

Аннотация

Определение состава пластовых флюидов является основой для дальнейшего изучения практических всех технических и технологических параметров дальнейшей разработки любого месторождения. Особенно актуальным это является для сравнительно недавно разрабатываемых месторождений, для которых период разработки находится на начальных или средних этапах, поскольку последующие этапы разработки и другие мероприятия с этим связанные требуют максимального научного подхода для грамотного достижения запланированных коэффициентов извлечения нефти и газа. При этом одной из основных задач среди множества имеющихся является уменьшение антропогенного влияния неизбежно образующихся при горении любого углеводородного топлива парниковых и кислых газов, таких как оксиды углерода и серы. Количество выбрасываемых газов, влияющих на изменение климата, на сегодняшний день регламентируется как федеральными нормативными актами, так и международными, поэтому утилизация этих газов стоит актуальной задачей для абсолютно всех недропользователей. В работе показаны результаты хроматографического исследования состава попутного нефтяного газа, добываемого на Среднеботуобинском нефтегазоконденсатном месторождении (СБНГКМ). На основании полученных данных определен состав отходящих дымовых газов, получаемых в результате сжигания ПНГ. Проведены экспериментальные исследования по определению оптимальных параметров каталитической очистки продуктов горения углеводородов от диоксидов углерода и серы в среде фторида кальция. В результате проведенной регенерации каталитическая система полностью восстанавливала свои окислительные способности. В работе показана принципиальная возможность проведения каталитической очистки газов горения от кислых газов на примере попутного нефтяного газа Среднеботуобинского НГКМ.

Ключевые слова: состав продуктов горения полезных ископаемых, уменьшение влияния парниковых газов на изменение климата, геохимический состав пластовых газов, хроматография, кислые газы, диоксид серы, флюорит, суспензии фторида кальция, Среднеботуобинское нефтегазоконденсатное месторождение, каталитическая очистка дымовых газов

Для цитирования: Иванова М. С., Томский К. О. Очистка от парниковых газов отходящих дымовых газов нефтегазового производства Среднеботуобинского нефтегазоконденсатного месторождения в среде фторида кальция. *Вестник СВФУ*. 2025;(4): 17-24. DOI: 10.25587/2587-8751-2025-1-17-24

GREENHOUSE GAS TREATMENT FROM OIL AND GAS PRODUCTION OUTLET GASES AT THE SREDNEBOTUOBINSKOYE OIL AND GAS CONDENSATE FIELD IN A CALCIUM FLUORIDE ENVIRONMENT

Maria S. Ivanova, Kirill O. Tomsky*

M. K. Ammosov North-Eastern Federal University,

Yakutsk, Russian Federation

*Ims.06@mail.ru

Abstract

Determining the composition of formation fluids is the basis for further study of virtually all technical and process parameters for the subsequent development of any field. This is especially relevant for relatively recently developed fields, which are in the early or mid-stages of development, since subsequent stages of development and other related activities require a highly scientific approach to effectively achieve the planned oil and gas recovery factors. One of the key challenges among many existing ones is to reduce the anthropogenic impact of greenhouse and acid gases, such as carbon and sulfur oxides, inevitably formed during the combustion of any hydrocarbon fuel. The amount of gases emitted that contribute to climate change is currently regulated by both federal and international regulations, making the utilization of these gases a pressing issue for all subsoil users. This paper presents the results of a chromatographic study of the composition of associated petroleum gas produced at the Srednebotuobinskoye oil and gas condensate field (SBNGCF). Based on the data obtained, the composition of the flue gases resulting from associated petroleum gas combustion was determined. Experimental studies were conducted to determine the optimal parameters for catalytic purification of hydrocarbon combustion products to remove carbon dioxide and sulfur in a calcium fluoride medium. Following regeneration, the catalytic system fully restored its oxidizing capacity. This paper demonstrates the fundamental feasibility of catalytic flue gas purification using associated petroleum gas from the Srednebotuobinskoye oil, gas and condensate field as an example.

Keywords: fossil fuel combustion product composition, mitigating the impact of greenhouse gases on climate change, geochemical composition of reservoir gases, chromatography, acid gases, sulfur dioxide, fluorite, calcium fluoride suspensions, Srednebotuobinskoye oil and gas condensate field, catalytic flue gas purification

For citation: Ivanova M.S., Tomsky K.O. Greenhouse gas treatment from oil and gas production outlet gases at the Srednebotuobinskoye oil and gas condensate field in a calcium fluoride environment. *Vestnik of North-Eastern Federal University. Earth Sciences*. 2025;(4): 17-24. DOI: 10.25587/2587-8751-2025-1-17-24

Введение

Подход к решению вопроса, связанного с экологической составляющей продуктов горения основного источника энергии в мире, полностью зависит от его химического состава. Основной компонент продуктов горения – диоксид углерода является крайне стабильной молекулой, активация которой для дальнейшего использования является довольно сложной задачей. Кроме того, состав выбрасываемых газов может усложняться наличием крайне агрессивных серосодержащих компонентов. Несмотря на уже достигнутые значительные результаты, связанные с утилизацией рассматриваемых газов, сжигание ПНГ на факелах с сопутствующими выбросами CO_2 и SO_2 , является существующей практикой. Особенно остро данный вопрос стоит в труднодоступных месторождениях, которые чаще всего находятся в северных регионах страны, где выбросы парниковых газов оказывают существенное влияние на изменение климата в целом.

Способы очистки продуктов горения углеводородного топлива от кислых газов основаны либо на методах, связанных с каталитическими процессами, либо с сорбционными.

Основной проблемой сорбционных методов является временное улавливание кислых газов, требующее дальнейшего решения, связанного с вовлечением диоксидов углерода и серы

в производство. Каталитические методы одновременно с улавливанием нежелательных компонентов способны образовывать новые вещества, которые могут использоваться в других отраслях промышленности.

Ранее [1] было показано, что фторсодержащие соединения способны выполнять роль активаторов кислорода для использования его в качестве активного окислителя для малоактивной молекулы диоксида углерода и других оксидов. При этом в результате этих реакций были получены вещества, не оказывающие вред окружающей среде.

Расчеты показали [2–7], что промежуточными частицами, позволяющими проводить реакции с рассматриваемыми оксидами, являются гидропероксидная группа $\text{HO}_2\bullet$, которая образуется в результате взаимодействия активного кислорода с водой фторсодержащей системы.

Целью работы является изучение возможности использования фторсодержащей системы на основе фторида кальция для очистки реальной системы, образующейся в результате горения попутного нефтяного газа Среднеботубинского нефтегазоконденсатного месторождения.

Экспериментальная часть

Исследование качественного и количественного состава попутного нефтяного газа, отобранного из СБНГКМ, проводили высокоточным хроматографическим методом по ГОСТ 31371.3-2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C_8 с использованием двух насадочных колонок. Состав газа определяли на газовом хроматографе SHIMADZU GC-2010 Plus.

По полученным расчетным данным была смоделирована искусственная смесь газов с учетом состава газа горения, образующегося из ПНГ СБНГКМ. Испытуемые газы пропускали через систему очистки, основным компонентом которого является адсорбер с CaF_2 . Термобарические условия процесса установили стандартные.

Для поддержания расчетного количества кислых газов в системе скорость подачи газа устанавливали газовым расходомером. Требуемое количество газа регулировали при помощи расходомера газа. Для испытания концентрацию фторида кальция изменяли в пределах от 0.05 M до 1.4 M .

Для поддержания равномерности содержания фторида кальция вследствие гетерогенности системы суспензию в постоянном режиме смешивали магнитной мешалкой.

Исследование возможности очистки продуктов горения попутного нефтяного газа СБНГКМ от диоксидов углерода и серы проводили при различных скоростях подачи очищаемых газов от 0.03 до 0.118 л/мин.

Для использования повторно кислорода воздуха в качестве окислительной среды во фториде кальция через сорбент барботировали воздух, после проведенной операции система показала начальные сорбционные способности.

Результаты и их обсуждение

Результаты, полученные при проведении хроматографического анализа попутного нефтяного газа Среднеботубинского НГКМ, представлены ниже (табл. 1).

Таблица 1
Компонентный состав попутного нефтяного газа Среднеботубинского НГКМ

Table 1
Component composition of associated petroleum gas of the Srednebotubinskoye oil and gas condensate field

Компонент	Мольная доля, %
He	0.43
H ₂	0.0019
CO ₂	0.0134
C ₂ H ₆	3.23
O ₂	0.0258
N ₂	6.35
CH ₄	87.63
C ₃ H ₈	1.64
i-C ₄ H ₁₀	0.016
n-C ₄ H ₁₀	0.55
neo-C ₅ H ₁₂	0.0035
i-C ₅ H ₁₂	0.0166
n-C ₅ H ₁₂	0.07
C ₆ H ₁₄	0.0104
C ₇ H ₁₆	0.0048
n-C ₈ H ₁₈	0.0037
R-SH	0.0008

По полученным данным был произведен расчет состава газа, получаемого при горении рассматриваемого попутного нефтяного газа. В результате расчета был получен следующий состав газа горения (табл. 2):

Таблица 2
Состав газа горения Среднеботубинского НГКМ

Table 2
Composition of combustion gas of the Srednebotubinskoye oil and gas condensate field

Состав продуктов горения, %	
He	2.24
CO ₂	5.41
H ₂ O	10.17
N ₂	79.90
O ₂	2.21
SO ₂	0.000042

Как показывают результаты проведенных расчетов, наиболее опасными газами, образующимися в результате горения рассматриваемого попутного нефтяного газа, являются диоксид углерода и диоксид серы.

Кинетические кривые сорбции очищаемых газов при подаче их со скоростью 65 мл/мин показывают, что максимальное количество диоксида серы может быть поглощено 0.4 М суспензией фторида кальция, а количество поглощаемого диоксида углерода незначительно меняется при увеличении концентрации суспензии в 40 раз (рис. 1).

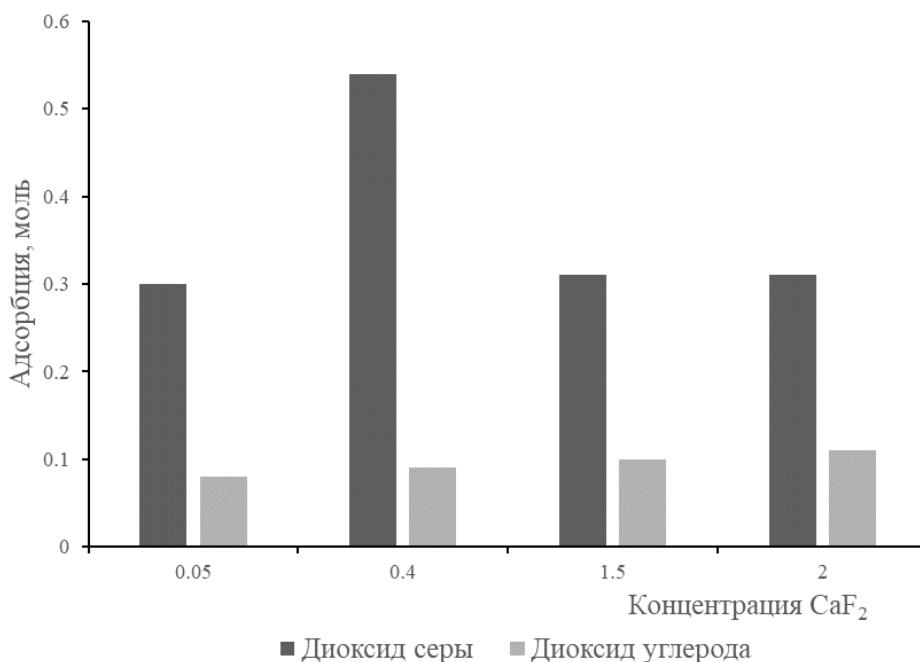


Рис. 1. Адсорбция диоксидов углерода и серы каталитической системой суспензии фторида кальция при различных ее концентрациях

Fig. 1. Adsorption of carbon and sulfur dioxides by the catalytic system of calcium fluoride suspension at various concentrations

Для очистки отходящих дымовых газов рассматриваемого состава в адсорбер подается очищаемый газ, который снизу колонны пропускается через сорбент. Для активации каталитических способностей сорбента подается в колонну сорбции воздух, а очищаемый газ перенаправляется в другую колонну (рис. 2).

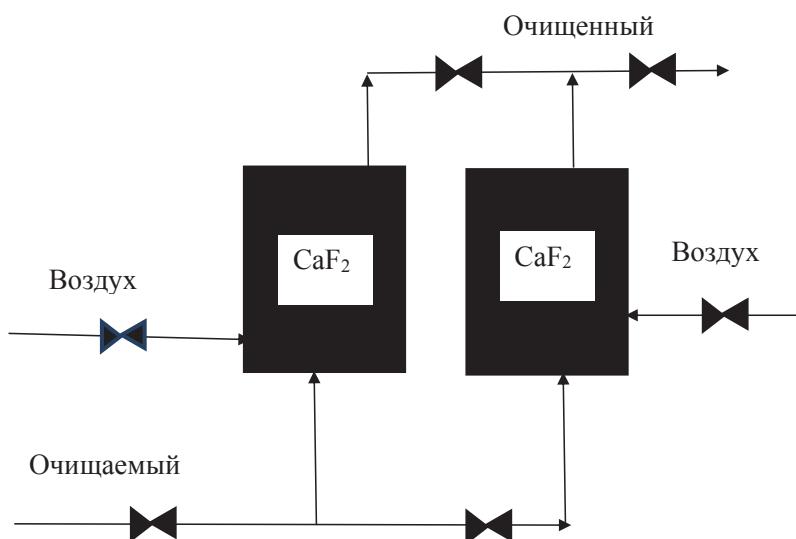


Рис. 2. Технологическая схема каталитической очистки попутного нефтяного газа

Fig. 2. Flow chart of catalytic purification of associated petroleum gas

Заключение

Одной из основных проблем, которые имеются при очистке дымовых газов от кислых газов, образующихся в результате сгорания углеводородного топлива, является то, что диоксиды углерода и серы после очистки необходимо далее утилизировать [8-13]. При этом очень сложной задачей является перевод стабильной молекулы диоксида углерода в реакционно-активную форму.

Ранее в работе [14] было показано, что фторсодержащие среды способны переводить растворенный в себе кислород в активную форму, и далее с образованием промежуточных пероксосоединений в водных растворах диоксид углерода мог переходить в активную форму с образованием, например, щавелевой кислоты.

Но основным недостатком ранее рассмотренных фторсодержащих соединений было то, что система была гомогенной, что в свою очередь всегда вызывает определенные сложности при разделении продуктов реакции и необходимость работы с довольно агрессивными средами.

Особенностью использования суспензий фторидов кальция является то, что такие системы выглядят гораздо привлекательнее с точки зрения возможности быстрого отделения получаемых продуктов, нетоксичности и использования реагентов, которые довольно распространены на территории нашей страны.

Литература

1. Wu Haibo, Chen Wei, Wu Jinhua, Zheng Zhimin, Duan Lunbo. Synergistic Removal of SO_x and NO_x in CO₂ Compression and Purification in Oxy-Fuel Combustion Power Plant. *Energy and Fuels*. 2019; (33) : 12621 – 1262719. DOI:10.1021/acs.energyfuels.9b03284.
2. Антонов К. Л., Поддубный В. А., Маркелов Ю. И. Некоторые итоги мониторинга парниковых газов в арктическом регионе России. *Арктика: экология и экономика*. 2018; (1): 56-67. DOI: 10.25283/2223-4594-2018-1-56-67.
3. Эшмухамедов М. А., Понамарева Т. В., Раевская Е. Г. Очистка газовых выбросов от диоксида серы с помощью активированного гранулированного сорбента. *Химическая безопасность. Chemical safety science*. 2020; (4): 170 – 182. DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17012.
4. Хайрулин С.Р., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Сальников А.В., Логинов Л.И., Филиппов А.Г., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М. Углеродные материалы для очистки газов от сероводорода и перспективы их использования в базовых технологиях очистки попутных нефтяных газов. *Химия в Интересах Устойчивого Развития*. 2018; (6): 679-691. DOI: 10.15372/KhUR20180615.
5. Bellamy Rob, Geden Oliver, Fridahl Mathias, Cox Emily, Palmer James. Editorial: Governing Carbon Dioxide Removal. *Frontiers in Climate*. 2021; (38): № 816346. DOI: 10.3389/fclim.2021.816346.
6. Moustakas Nikolaos G., Lorenz Felix, Dilla Martin, Peppel Tim, Strunk Jennifer. Pivotal Role of Holes in Photocatalytic CO₂ Reduction on TiO₂. *Chemistry – A European Journal*. 2021; (27): 17213 – 172196. DOI: 10.1002/chem.202103070.
7. Yu Hanbo, Huang Jinhui, Jiang Longbo, Leng Lijian, Yi Kaixin, Zhang Wei, Zhang Chenyu, Yuan Xingzhong. In situ construction of Sn-doped structurally compatible heterojunction with enhanced interfacial electric field for photocatalytic pollutants removal and CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021; (2985) : № 120618.
8. Abdollahi M., Larimi A., Jiang Z., Khorasheh F., Ghotbi C. Photocatalytic oxidative desulfurization of model fuel over visible light-active Cu-impregnated carbon-doped TiO₂. *Journal of Cleaner Production*. 2022; (380) : № 134968.
9. Kong Zhe, Xue Yi, Hao Tianwei, Wu Jiang, Zhang Yanlong, Rong Chao, Chen Hong, Song Liuying, Li, Dapeng, Pan, Yang, Li Yu-You. Carbon-neutral treatment of N, N-dimethylformamide-containing wastewater by up-flow anaerobic sludge blanket: CO₂ reduction and bio-energy cleaner production. *Journal of Cleaner Production*. 2022; (38020): № 134880.
10. Abhishek Kumar, Shrivastava Anamika, Vimal Vineet, Gupta Ajay Kumar, Bhujbal Sachin Krushna, Biswas Jayanta Kumar, Singh, Lal, Ghosh, Pooja, Pandey, Ashok, Sharma, Prabhakar, Kumar Manish. Biochar application for greenhouse gas mitigation, contaminants immobilization and soil fertility enhancement: A state-of-the-art review. *Science of the Total Environment*. 2022; (85320) : № 158562.

11. Ozcan Merve Celik, Karaman Birce Pekmezci, Oktar Nuray, Dogu Timur. Dimethyl ether from syngas and effect of CO₂ sorption on product distribution over a new bifunctional catalyst pair containing STA@SBA-15. *Fuel.* 2022; (33015) : (125607).
12. Zhang Yan, Wibowo Haryo, Zhong Li, Horttanainen Mika, Wang Zunbo, Yu Caimeng, Yan Mi. Cu-BTC-based composite adsorbents for selective adsorption of CO₂ from syngas. *Separation and Purification Technology.* 2021; (27915): 119644 .
13. Alkhatib Ismail I.I., Khalifa Omar, Bahamon Daniel, Abu-Zahra Mohammad R.M., Vega Lourdes F. Sustainability criteria as a game changer in the search for hybrid solvents for CO₂ and H₂S removal. *Separation and Purification Technology.* 2021; (27715) : № 119516.
14. Вишнечская М.В., Мельников М.Я. Особенности превращения органических и неорганических веществ в трифторуксусной кислоте. *Журнал физической химии.* 2016; (90): 1434. DOI: 10.7868/S0044453716090314.

References

1. Wu Haibo, Chen Wei, Wu Jinhua, Zheng Zhimin, Duan Lunbo. Synergistic Removal of SO x and NO x in CO₂ Compression and Purification in Oxy-Fuel Combustion Power Plant. *Energy and Fuels.* 2019;(33):12621–126219. DOI:10.1021/acs.energyfuels.9b03284.
2. Antonov K.L., Poddubny V.A., Markelov Yu.I. Some results of greenhouse gas monitoring in the Arctic region of Russia. *Arctic: Ecology and Economy.* 2018;(1):56–67 (in Russian). DOI: 10.25283/2223-4594-2018-1-56-67.
3. Eshmukhamedov M.A., Ponomareva T.V., Raevskaya E.G. Cleaning gas emissions from sulfur dioxide using an activated granular sorbent. *Chemical safety. Chemical safety science.* 2020;(4):170–182 (in Russian). DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17012.
4. Khairulin S.R., Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., et al. Carbon materials for gas purification from hydrogen sulfide and prospects for their use in basic technologies for cleaning associated petroleum gases. *Chemistry for Sustainable Development.* 2018;(6):679–691 (in Russian). DOI: 10.15372/KhUR20180615.
5. Bellamy Rob, Geden Oliver, Fridahl Mathias, et al. Editorial: Governing Carbon Dioxide Removal. *Frontiers in Climate.* 2021;(38): No. 816346. DOI: 10.3389/fclim.2021.816346.
6. Moustakas Nikolaos G., Lorenz Felix, Dilla Martin, et al. Pivotal Role of Holes in Photocatalytic CO₂ Reduction on TiO₂. *Chemistry – A European Journal.* 2021;(27):17213–172196. DOI: 10.1002/chem.202103070.
7. Yu Hanbo, Huang Jinhui, Jiang Longbo, et al. In situ construction of Sn-doped structurally compatible heterojunction with enhanced interfacial electric field for photocatalytic pollutants removal and CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2021;(2985):No. 120618.
8. Abdollahi M., Larimi A., Jiang Z., et al. Photocatalytic oxidative desulfurization of model fuel over visible light-active Cu-impregnated carbon-doped TiO₂. *Journal of Cleaner Production.* 2022;(380):No. 134968.
9. Kong Zhe, Xue Yi, Hao Tianwei, et al. Carbon-neutral treatment of N, N-dimethylformamide-containing wastewater by up-flow anaerobic sludge blanket: CO₂ reduction and bio-energy cleaner production. *Journal of Cleaner Production.* 2022;(38020):No. 134880.
10. Abhishek Kumar, Shrivastava Anamika, Vimal Vineet, et al. Biochar application for greenhouse gas mitigation, contaminants immobilization and soil fertility enhancement: A state-of-the-art review. *Science of the Total Environment.* 2022;(85320):No. 158562.
11. Ozcan Merve Celik, Karaman Birce Pekmezci, Oktar Nuray, Dogu Timur. Dimethyl ether from syngas and effect of CO₂ sorption on product distribution over a new bifunctional catalyst pair containing STA@SBA-15. *Fuel.* 2022;(33015):(125607).
12. Zhang Yan, Wibowo Haryo, Zhong Li, et al. Cu-BTC-based composite adsorbents for selective adsorption of CO₂ from syngas. *Separation and Purification Technology.* 2021;(27915):119644 .
13. Alkhatib Ismail I.I., Khalifa Omar, Bahamon Daniel, et al. Sustainability criteria as a game changer in the search for hybrid solvents for CO₂ and H₂S removal. *Separation and Purification Technology.* 2021;(27715):No.119516.
14. Vishnetskaya M.V., Melnikov M.Ya. Features of the transformation of organic and inorganic substances in trifluoroacetic acid. *Russian Journal of Physical Chemistry.* 2016;(90):1434 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044453716090314.

Об авторах

ИВАНОВА Мария Сергеевна – к.х.н., доц. кафедры «Недропользование» геологоразведочного факультета Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова, ORCID: 0000-0003-3272-9253, ResearcherID: G-1759-2014, Scopus Author ID: 7202135803, SPIN: 7978-1491

e-mail: ims.06@mail.ru

ТОМСКИЙ Кирилл Олегович – к.т.н., доц., и.о. зав. кафедрой «Недропользование» геологоразведочного факультета Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова, ORCID: 0000-0001-7612-5393, ResearcherID: AAP3745-2020, Scopus Author ID: 57191432762, SPIN: 8266-5598

e-mail: kirilltom@mail.ru

About the authors

Maria S. IVANOVA – Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor, M. K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russian Federation, ORCID: 0000-0003-3272-9253, ResearcherID: 7202135803, Scopus Author ID: 7202135803, SPIN: 7978-1491, e-mail: ims.06@mail.ru

e-mail: ims.06@mail.ru

Kirill O. TOMSKY – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Head of Department, M. K. Ammosov North-Eastern Federal University, ORCID: 0000-0001-7612-5393, ResearcherID: AAP3745-2020, Scopus Author ID: 57191432762, SPIN: 8266-5598

e-mail: kirilltom@mail.ru

Вклад авторов

Иванова М. С. – разработка концепции, методология, проведение исследования, анализ данных.

Томский К. О. – верификация данных, анализ полученных данных.

Authors' contribution

Maria S. Ivanova – concept development, methodology, research implementation, data analysis.

Kirill O. Tomsky – data verification, data analysis.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Conflict of interests

The authors declare no relevant conflict of interests

Поступила в редакцию / Submitted 24.11.2025

Поступила после рецензирования / Revised 01.12.2025

Принята к публикации / Accepted 24.12.2025