

Экологичные ингибиторы гидратообразования: текущее состояние исследований и пробелы для применения в современных реалиях

Никита Сергеевич Новиков ¹✉, Андрей Олегович Драчук ²

- ¹ Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
- ² Институт криосферы Земли Тюменского научного центра Сибирского отделения Российской Академии наук, Тюмень, Россия
Контакт для переписки: nikitanns72@gmail.com✉

Аннотация. В текущее время в России активно разрабатываются месторождения Восточной Сибири, которые отличаются от традиционных тем, что они представлены более низкими пластовыми температурами, а также повышенной минерализацией пластовой и остаточной воды, которая может выноситься вместе с углеводородами, что в совокупности факторов создает благоприятные условия для гидратообразования. Несмотря на то, что по своей природе минерализованная вода является термодинамическим ингибитором гидратообразования, на некоторых месторождениях все равно фиксируются случаи гидратообразования на всех стадиях добычи углеводородов из-за аномально низких пластовых температур. Для решения этой проблемы на производстве, как правило, используется метанол, который является довольно токсичным веществом и также который при взаимодействии с сильноминерализованной водой может выпадать в осадок. Поэтому в настоящее время активно ведется поиск экологически чистых веществ как альтернативы существующим методам химического ингибирования. В нашей работе мы провели обзор отечественной и зарубежной литературы на предмет применения химических методов ингибирования гидратообразования, но обнаружено очень малое количество данных касательно применения данных веществ в системах с высокоминерализованной водой, поэтому требуется провести дополнительные исследования. Например, высокие концентрации солей снижают растворимость некоторых термодинамических ингибиторов, таких как метанол, что требует корректировки дозировок. Перспективным направлением является разработка гибридных составов, сочета-

ющих кинетические и термодинамические ингибиторы, что позволяет снизить общие затраты и повысить устойчивость к экстремальным условиям.

Ключевые слова: газовые гидраты, гидрат природного газа, гидратные пробки, эксплуатация месторождений, транспортировка газа, биополимеры, ингибиторы, кинетические ингибиторы

Благодарности: работа выполнена Институтом криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FWRZ-2021-0010 и FWRZ-2024-0003).

Цитирование: Новиков Н. С., Драчук А. О. 2025. Экологические ингибиторы гидратообразования: текущее состояние исследований и пробелы для применения в современных реалиях // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. Том 11. № 4 (44). С. 24–52. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2025-11-4-24-52>

Поступила 26.08.2025; одобрена 25.11.2025; принята 26.11.2025

Biopolymers as inhibitors of hydrate formation: A review

Nikita S. Novikov¹✉, Andrey O. Drachuk²

¹ University of Tyumen, Tyumen, Russia

² Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre, Siberian Branch, Russian Academy Sciences, Tyumen, Russia

Corresponding author: nikitanns72@gmail.com✉

Abstract. At present, the fields of Eastern Siberia are being actively developed in Russia, which differ from traditional ones due to lower reservoir temperatures and higher salinity of formation and residual water that can be carried along with hydrocarbons. These factors collectively create favorable conditions for hydrate formation. Despite the fact that saline water is a thermodynamic hydrate inhibitor by its nature, cases of hydrate formation are still recorded at all stages of hydrocarbon production at some fields due to abnormally low reservoir temperatures. To address this issue, methanol is typically used in industrial practice, which is a rather toxic substance and can precipitate when interacting with highly saline water. Therefore, there is currently an active search for environmentally friendly substances as an alternative to existing methods of chemical inhibition. In our work, we conducted a review of Russian and foreign literature on the application of chemical methods for hydrate formation

inhibition. However, there is very limited data in the literature regarding the use of these substances in systems with highly saline water, necessitating further research. For instance, high salt concentrations reduce the solubility of certain thermodynamic inhibitors, such as methanol, requiring dosage adjustments. A promising direction is the development of hybrid compositions combining kinetic and thermodynamic inhibitors, which can reduce overall costs and increase resistance to extreme conditions.

Keywords: gas hydrates, natural gas hydrates, hydrate plugs, field development, gas transportation, biopolymers, inhibitors, kinetic inhibitors

Acknowledgements: the work was carried out by the Earth Cryosphere Institute of the Tyumen Scientific Centre of the Siberian Branch of Russian Academy Sciences within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FWRZ-2021-0010 and FWRZ-2024-0003)

Citation: Novikov, N. S., & Drachuk, A. O. (2025). Biopolymers as inhibitors of hydrate formation: A review. *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, 11(4), 24–52. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2025-11-4-24-52>

Received Aug. 26, 2025; Reviewed Nov. 25, 2025; Accepted Nov. 26, 2025

Введение

В России активно разрабатываются месторождения Восточной Сибири, которые отличаются аномально низкими пластовыми температурами и повышенной минерализацией пластовой и остаточной воды (более 200 г/л), что создает благоприятные условия для гидратообразования [Истомин, Федулов, 2013]. Несмотря на то, что минерализованная вода сама по себе является термодинамическим ингибитором, на этих месторождениях фиксируются случаи гидратообразования на всех стадиях добычи углеводородов [Истомин и др., 2013].

Традиционно для решения этой проблемы используется метанол, который в условиях высокоминерализованных вод может выпадать в осадок [Калачева, Соловьева, 2018], а также обладает высокой токсичностью. С 2021 г. в России действуют ужесточенные экологические нормативы (Федеральный закон № 7-ФЗ), и в нефтегазовой отрасли активизировались исследования в области «зеленых» ингибиторов. Стандарты OSPAR требуют, чтобы кинетические ингибиторы гидратообразования проходили 28-дневный тест OECD 306 [OSPAR Acquis] с биодegradацией более 20%, что стало серьезным барьером для многих традиционных ингибиторов.

Биополимеры (полисахариды) представляют собой перспективную альтернативу, поскольку являются полностью биоразлагаемыми, нетоксичными и соответствуют требованиям OSPAR [Wan et al., 2019; Gupta et al., 2019; Kelland, 2018; Xu et al., 2010].

В нефтегазовой отрасли находят применение природные полисахариды — целлюлоза, крахмал, гуар и ксантановая камедь, которые демонстрируют высокую эффективность в различных промысловых операциях [Дуйсалиев, Ибрашев, 2024].

Однако анализ литературы выявил значительный пробел: отсутствуют исследования по применению биополимеров в системах с высокоминерализованной водой в условиях Восточной Сибири. Высокие концентрации солей могут существенно влиять на эффективность биополимерных ингибиторов, что требует специализированных исследований. Настоящий обзор направлен на систематизацию данных о применении биополимеров как ингибиторов гидратообразования и выявление пробелов в исследованиях, критически важных для условий Восточной Сибири.

Обзор литературы

Для того, чтобы в дальнейшем определиться с линейкой тестируемых биополимеров, а также выбрать конструкцию экспериментальной установки и методику экспериментов выбранных веществ, нами был проведен обзор современных статей, в которых описывается использование биополимеров в качестве ингибитора гидратообразования при различных условиях.

В своей работе Kannan S. N. и др. [2024] исследовали синергетическое воздействие КИГ и Моноэтиленгликоля (МЭГ) на управление образованием и диссоциацией газовых гидратов. Основная проблема, обозначенная в статье, заключается в необходимости эффективного предотвращения образования газовых гидратов в трубопроводах, что является критически важным для обеспечения безопасной и эффективной добычи углеводородов.

В исследовании тестировался КИГ на основе полиакриломида и МЭГ. Эксперименты проводились при высоких давлениях с использованием смеси природного газа и CO_2 , в различных системах: без ингибитора, с ненагретым КИГ, с нагретым КИГ ($50\text{ }^\circ\text{C}$) и с комбинацией МЭГ и нагретого КИГ ($50\text{ }^\circ\text{C}$). Среда для проведения экспериментов включала деионизированную воду и газовую смесь, состоящую из метана, этана и углекислого газа.

Экспериментальная установка (см. рис. 1) включала в себя качающиеся ячейки, погруженные в водяную баню с контролем температуры. Установка позволяла визуально наблюдать образование и диссоциацию гидратов, а также измерять давление и температуру. Плюсы установки заключаются в возможности моделирования реальных условий течения углеводородов и точного контроля параметров процесса. Минусы могут включать сложность в масштабировании результатов на реальные трубопроводные системы и необходимость проведения множества повторных тестов для обеспечения надежности данных.

В работе применялись различные экспериментальные методы и методики, включая термическое циклирование, ультрафиолетово-видимую спектроскопию (UV-vis). Термическое циклирование использовалось для оценки влияния нагрева на КИГ, а UV-vis спектроскопия — для измерения прозрачности и изменений в полимерной конформа-

ции. Метод “hold-ramp-hold” в качающихся ячейках позволял моделировать условия поля и оценивать эффективность ингибиторов в динамических условиях.

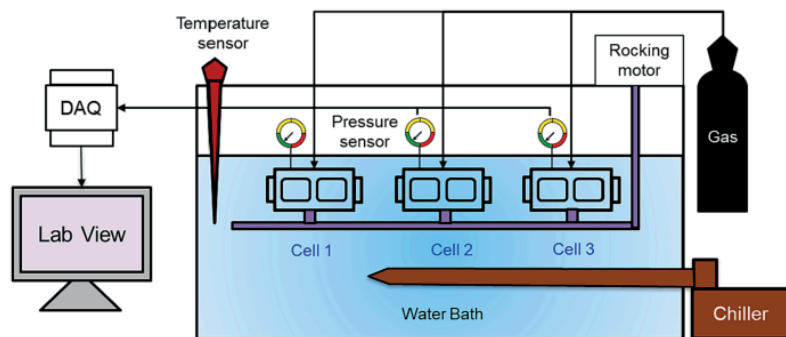


Рис. 1. Схема экспериментальной установки [Kannan et al., 2024]

Fig. 1. Scheme of the experimental setup (Kannan et al., 2024)

Основные выводы и результаты исследования показывают, что как нагретый, так и ненагретый КИГ демонстрировали схожую эффективность, что указывает на то, что термическая обработка не влияет на производительность ингибитора. Добавление 10% МЭГ к нагретой системе КИГ значительно увеличило время нуклеации газовых гидратов, порядка 48 часов, что на 17 часов дольше в сравнении с системой без МЭГ. Кроме того, к результатам можно отнести то, что синергетическое воздействие КИГ и МЭГ привело к снижению равновесной кривой фазового равновесия на 3 °С.

Во Liao и др. [2023] в своей работе исследовали новый ингибитор газовых гидратов и его синергетическое взаимодействие с NaCl. Основная проблема заключается в необходимости создания буровых систем, которые могут эффективно предотвращать образование гидратов в условиях глубоководных месторождений с мелкозалегающими гидратами. Традиционные системы не всегда соответствуют требованиям по плотности, что может привести к разрушению пласта.

В исследовании тестировался новый кополимер SYZ-2, синтезированный на основе N-винил-ε-капролактама и N,N-диметилакриламида. Эксперименты проводились с использованием метана и водных растворов, содержащих различные концентрации NaCl. Исследования включали изучение влияния SYZ-2 и его комбинации с NaCl на температуру образования гидратов и кинетику их роста. Эксперименты проводились при высоком давлении (14 МПа) и различных температурах, чтобы имитировать условия глубоководных месторождений.

Экспериментальная установка (рис. 2) включала реактор высокого давления с системой контроля температуры и давления, а также с мешалкой для обеспечения равномерного перемешивания. Установка позволяла точно измерять температуру и давление, а также наблюдать за образованием гидратов. Плюсы установки заключаются в возможности моделирования реальных условий месторождений и точного контроля параметров процесса. Минусы могут включать сложность в масштабировании резуль-

татов на реальные условия и необходимость проведения множества повторных тестов для обеспечения надежности данных.

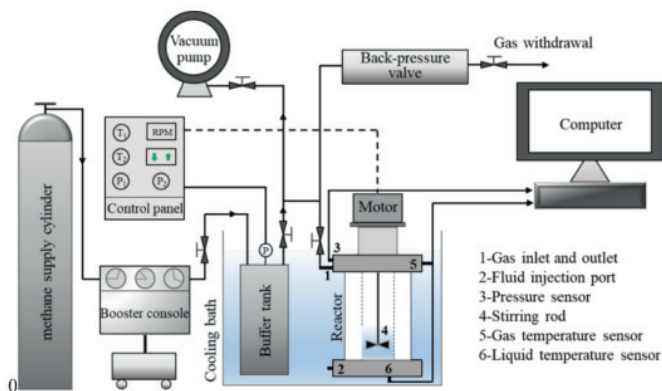


Рис. 2. Схема экспериментальной установки [Liao et al., 2023]

Fig. 2. Scheme of the experimental setup (Liao et al., 2023)

В работе использовались различные экспериментальные методы, включая метод постоянного скоростного охлаждения для оценки температуры образования гидратов и молекулярное динамическое моделирование для изучения механизмов нуклеации и роста гидратов. ЯМР-спектроскопия использовалась для характеристики структуры SYZ-2. Молекулярное динамическое моделирование позволило исследовать влияние ингибиторов на молекулярном уровне, включая анализ среднеквадратичного смещения, коэффициентов диффузии и числа водородных связей.

Основные выводы и результаты исследования показывают, что SYZ-2 значительно снижает температуру образования гидратов, особенно в присутствии NaCl. Например, температура образования гидратов снижается с 10,6 °C до 2,7 °C при использовании SYZ-2 и до -3,1 °C при добавлении 7% NaCl. Молекулярное динамическое моделирование показало, что SYZ-2 ингибирует нуклеацию гидратов, снижая растворимость метана и способствуя его агрегации, тогда как NaCl ограничивает подвижность молекул воды. SYZ-2 также может адсорбироваться на поверхности гидратов, предотвращая захват метана. В целом, исследование подчеркивает потенциал SYZ-2 как эффективного и экономически выгодного ингибитора для буровых жидкостей в условиях глубоководных месторождений.

Bárbara Louise Lemos Drumond Silva и др. [2021] в своей работе исследовали использование натурального полимера — альгината натрия — в качестве кинетического ингибитора образования газовых гидратов. Основная проблема заключается в необходимости предотвращения образования газовых гидратов в трубопроводах, что является критически важным для обеспечения безопасной и эффективной добычи углеводородов.

В исследовании тестировался альгинат натрия в концентрациях 0,05%, 0,1%, 0,5%, и 1% (масс./объем) при различных значениях pH (4, 7, и 10). Эксперименты прово-

дидлись в реакторе высокого давления с использованием метана при температуре 4 °С и начальном давлении 100 бар. Эти условия были выбраны для имитации реальных условий в нефтегазовых скважинах.

Экспериментальная установка включала реактор высокого давления с системой контроля температуры и давления, а также с механической мешалкой для обеспечения равномерного перемешивания. Установка позволяла точно измерять изменения давления, температуры и крутящего момента, что необходимо для оценки кинетики образования гидратов. Плюсы установки заключаются в возможности моделирования реальных условий и точного контроля параметров процесса. Минусы могут включать сложность в масштабировании результатов на реальные условия и необходимость проведения множества повторных тестов для обеспечения надежности данных.

В работе использовались метод постоянного скоростного охлаждения для оценки температуры образования гидратов и модель Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова (ДМАК) для описания кинетики фазового перехода. Модель ДМАК позволила определить параметры, такие как скорость нуклеации и роста гидратов, на основе экспериментальных данных. Для анализа данных использовалась линейная оптимизация.

Основные выводы и результаты исследования показывают, что альгинат натрия в концентрации 0,1% (масс./объем) при pH 4 демонстрирует наилучшую ингибирующую способность (рис. 3). Было установлено, что более низкие концентрации и кислые значения pH способствуют лучшей ингибирующей активности. Например, при pH 4 и концентрации 0,1% образование гидратов было значительно замедлено, и ингибирующий эффект сохранялся в течение 15 часов, тогда как в других условиях гидраты образовывались быстрее. Модель ДМАК хорошо согласовывалась с экспериментальными данными, особенно для систем с более низкими концентрациями альгината натрия (рис. 4). Это исследование подчеркивает потенциал альгината натрия как эффективного и экологически безопасного ингибитора для предотвращения образования газовых гидратов в трубопроводах.

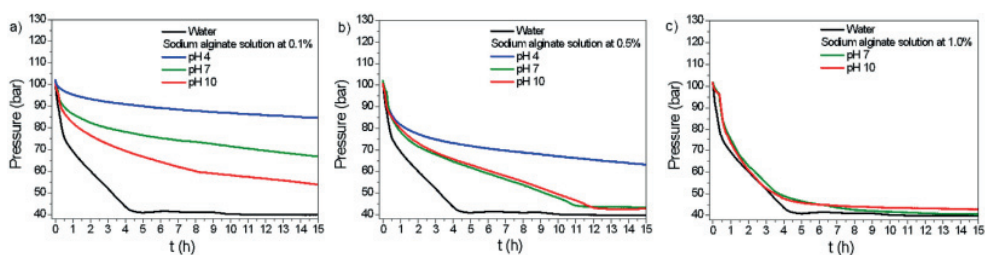


Рис. 3. Результаты экспериментов для образцов альгината натрия концентраций 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 1 % и значений pH 4, 7, 10. Начальное давление 100 бар [Silva et al., 2021]

Fig. 3. Experimental results for sodium alginate concentration samples 0.05; 0.1; 0.3; 0.5; 1 % and pH values 4, 7, 10. The initial pressure is 100 bar (Silva et al., 2021)

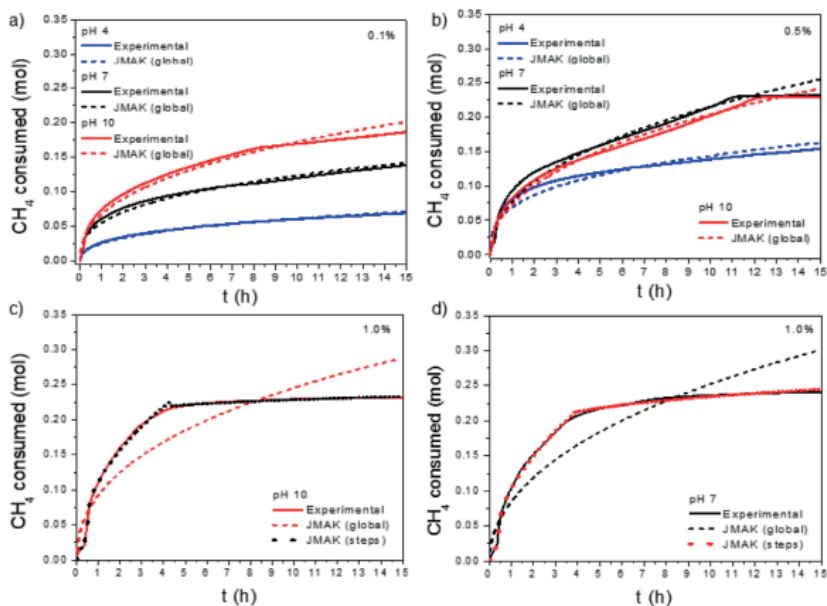


Рис. 4. Результаты сходимости экспериментов с моделью ДМАК для образцов альгината натрия концентраций 0,1; 0,5; 1 % и значений pH 4, 7, 10 [Silva et al., 2021]

Fig. 4. The results of convergence of experiments with the DMAK model for samples of sodium alginate concentrations 0.1; 0.5; 1% and pH values 4, 7, 10 (Silva et al., 2021)

Shurui Xu, Shuanshi Fan, Songtian Fang, Xuemei Lang, Yanhong Wang u Jun Chen “Pectin as an extraordinary natural kinetic hydrate inhibitor” [2016]

Цель исследования заключалась в оценке эффективности пектина как природного кинетического ингибитора газовых гидратов, сравнении его с коммерческими ингибиторами, а также в анализе его экологичности и экономической выгоды.

Исследуемым веществом был пектин — биополимер, извлеченный из цитрусовых отходов. Его сравнивали с коммерческим ингибитором PVCар (поли-N-винилапроилактам) и другими природными ингибиторами, такими как тапиоковый крахмал и хитозан.

Эксперименты проводились с метаном при давлениях до 11,5 МПа и переохлаждении до 12,5 °С. Использовались водные растворы пектина с концентрациями 0,25–0,5 масс.%. Для оценки эффективности применяли методы измерения времени индукции (начало образования гидратов) и кристаллизационного ингибирования, включающего циклы роста и диссоциации гидратов. Установка позволяла контролировать давление и температуру в ячейке, а также анализировать газопотребление.

Пектин проявил высокую эффективность: при концентрации 0,5 масс% он полностью подавлял рост гидратов метана (см. рис. 5) даже при переохлаждении до 12,5 °С, увеличивая время индукции до 50 часов (против 14,6 часов для PVCар). Скорость роста гидратов в присутствии пектина не превышала 2,0%/ч, тогда как для PVCар этот показатель достигал 5,5%/ч. По сравнению с тапиоковым крахмалом и хитозаном пектин увеличил время индукции в 10 раз и работал при более низких температурах.

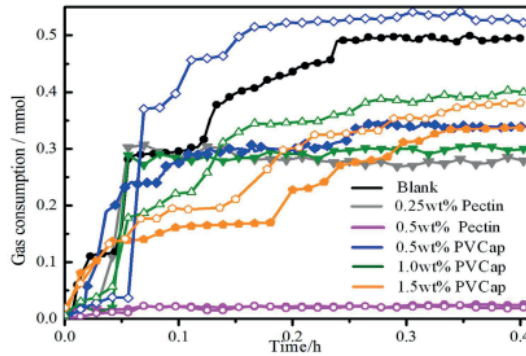


Рис. 5. График потребления газа в зависимости от времени после первоначального образования гидрата в системе чистой воды, температура экспериментов от 10 до 12,5 °C [Shurui Xu et al., 2016]

Fig. 5. Graph of gas consumption depending on the time after the initial hydrate formation in the clean water system, the temperature of the experiments is from 10 to 12.5 °C (Shurui Xu et al., 2016)

Результаты показали, что пектин снижает дозировку ингибитора на 66% по сравнению с PVCap, а его биоразлагаемость на 75% выше, чем у синтетических аналогов. Экономия затрат при замене коммерческих ингибиторов пектином составила более 73%.

Пектин демонстрирует превосходство над существующими ингибиторами: он эффективно замедляет нуклеацию и рост гидратов, экологичен и экономически выгоден, что делает его перспективным для применения в нефтегазовой промышленности.

S. Yaqub, B. Lal, L. K. Keong "Thermodynamic and kinetic effect of biodegradable polymers on carbon dioxide hydrates" [2019a]

Цель исследования заключалась в сравнительном анализе эффективности и экологичности природных и синтетических кинетических ингибиторов гидратов (КИГ) для систем CO₂, а также в определении их биоразлагаемости и применимости в промышленности.

Исследуемые вещества включали биополимеры: пектин, натрий-карбоксиметилцеллюлозу (Na-CMC), тапиоковый крахмал (TS), декстран (DX), ксантановую камедь (XG), а также синтетические ингибиторы, такие как поливинилкапроилактам (PVCap).

Эксперименты проводились с CO₂ при температурах 274,15 К и 277,15 К, концентрации ингибиторов составляли 0,5 масс.%. Для оценки эффективности использовались методы измерения времени индукции и газопотребления.

Пектин и Na-CMC показали высокую эффективность: при 0,5 масс.% они увеличивали время индукции гидратов CO₂ до 45 минут (против 30 минут для PVCap). Высокомолекулярные биополимеры (например, пектин) снижали газопотребление на 15–20% по сравнению с низкомолекулярными синтетическими аналогами.

Результаты показали, что пектин и Na-CMC замедляют нуклеацию и рост гидратов CO₂ лучше, чем PVCap, при сопоставимых концентрациях. Газопотребление в присут-

ствии биополимеров было ниже, чем в чистой воде, а их экологичность (биоразлагаемость) превосходила синтетические ингибиторы. Например, остаток пектина после деградации составил 52,8%, против 74,1% для PVCар.

S. Yaqub, B. Lal, A. bin M. Shariff, N. Bt. Mellon "Unraveling the effect of sub-cooling temperatures on the kinetic performance of biopolymers for methane hydrate" [2019b]

Цель исследования заключалась в оценке кинетической эффективности биополимеров в качестве ингибиторов образования гидратов метана при низких температурах (9 °С и 12 °С), характерных для глубоководных условий, где традиционные ингибиторы теряют эффективность. Кроме того, анализировалось влияние концентрации биополимеров и их молекулярных взаимодействий с водой на ингибирование.

Исследуемые вещества включали пять биополимеров: пектин, натрий-карбоксиметилцеллюлозу (Na-CMC), крахмал тапиоки, декстран и камедь ксантана. Их эффективность сравнивалась с коммерческим кинетическим ингибитором PVP (поливинилпирролидон).

Эксперименты проводились с метаном при давлении 95 бар и охлаждением до 9 °С и 12 °С. Концентрации биополимеров варьировались от 0,12 до 1,5 вес.%. Использовался сапфировый реактор с изохорным методом охлаждения, а также методы измерения поверхностного натяжения, дзета-потенциала и программный пакет COSMO-RS для анализа молекулярных взаимодействий.

Наиболее эффективными оказались пектин и Na-CMC: при 9 °С они задерживали нуклеацию гидратов на 78 и 61 минут соответственно, а при 12 °С тапиоковый крахмал показал максимальное время индукции. Биополимеры снижали скорость роста гидратов (например, пектин замедлил ее в 1,6 раза) и потребление метана. По сравнению с PVP, пектин демонстрировал схожую эффективность при 9 °С и вдвое более высокую при 12 °С.

Результаты показали, что увеличение концентрации биополимеров до 1 масс.% повышает время индукции, но при дальнейшем росте концентрации эффективность снижается. COSMO-RS выявил, что водородные связи между биополимерами и водой замедляют нуклеацию.

Таким образом, биополимеры, особенно пектин и Na-CMC, эффективны для ингибирования гидратов метана при умеренно низких температурах, что делает их перспективными экологичными альтернативами традиционным ингибиторам. Оптимальная концентрация для применения — 0,5 масс.%.

H. Roosta, A. Dashti, S. H. Mazloumi, F. Varaminian "Inhibition and promotion effects of modified HECs and modified starches on the growth rate of hydrate in methane-propane-water system" [2017]

Основная цель исследования заключается в изучении воздействия модифицированных гидроксипропилцеллюлоз (HEC) и модифицированных крахмалов на скорость роста гидратов в системе метан–пропан–вода. В частности, авторы стремились определить, могут ли данные модифицированные вещества выступать в качестве ингибиторов или промоторов роста гидратов.

В качестве веществ использовались НЕС и модифицированные крахмалы. Эксперименты проводились в системе метан–пропан–вода. Основная температура экспериментов составляла 275 К.

Результаты исследования показали, что различные модифицированные НЕС и крахмалы по-разному влияют на скорость роста гидратов. Некоторые модификации могут замедлять рост гидратов, действуя как ингибиторы, тогда как другие модификации могут ускорять этот процесс, выступая в качестве промоторов. В статье также проводится анализ поверхностного натяжения и дзета-потенциала для лучшего понимания механизмов влияния данных веществ на процесс образования гидратов.

M. Idress, M. Jasamai, F. N. Yuhaznel, Wu Peng, N. Karimi "Preliminary study of natural polymer as kinetic hydrate inhibitor" [2018]

Основная цель исследования заключается в изучении возможности использования натуральных полимеров, таких как шкурки фруктов, столовый сахар и стевия, в качестве кинетических ингибиторов гидратов. Исследование направлено на определение оптимальной концентрации этих натуральных полимеров для задержки нуклеации гидратов природного газа путем измерения времени индукции с использованием высокочувствительного дифференциального сканирующего калориметра.

В качестве веществ использовались натуральные полимеры, такие как шкурки бананов, столовый сахар и стевия. Эксперименты проводились при давлениях 50 и 70 бар с использованием высокочувствительного микродифференциального сканирующего калориметра (μ -DSC) для измерения времени индукции образования гидратов.

Результаты исследования показали, что сахар имеет большой потенциал как кинетический ингибитор гидратов, поскольку время индукции для гидратов метана было отмечено до 82 и 77 минут при давлениях 50 и 70 бар соответственно. Проводилось сравнение с коммерческим кинетическим ингибитором PVP, и было установлено, что натуральные полимеры могут быть эффективными в качестве ингибиторов. Кроме того, было отмечено, что другие полимеры, такие как карбоксиметилцеллюлоза (из банановой кожуры) и стевия, не показали столь значительного эффекта, как сахар.

Ju Dong Lee, Huijie Wu, P. Englezos "Cationic starches as gas hydrate kinetic inhibitors" [2007]

Основная цель исследования заключается в изучении кинетического ингибирующего эффекта ряда катионных крахмалов в экспериментах по образованию гидратов с метаном и смесями метана с этаном, и пропаном. Исследователи стремились оценить эффективность этих крахмалов в качестве ингибиторов и изучить влияние добавления полиэтиленоксида (PEO) на их производительность. Также изучалось влияние катионных крахмалов и PEO на эффект памяти гидратов.

В качестве веществ использовались катионные крахмалы (RaisamyI, Raifix, Raisabond и тапиоковый крахмал) и полиэтиленоксид (PEO). Эксперименты проводились с использованием метана и смесей метана с этаном и пропаном при температуре 273,7 К и давлениях 3500 кПа и 2376 кПа для метано-этановой смеси. Для тапиокового крахмала использовалась смесь метана с пропаном при температуре 279 К и давлении 3000 кПа.

Результаты исследования показали, что большинство из исследованных катионных крахмалов проявляют слабый ингибирующий эффект, за исключением тапиокового крахмала, который увеличивал время индукции (задержку начала кристаллизации) на порядок. Добавление полиэтиленоксида (РЕО) усилило ингибирующий эффект тапиокового крахмала и некоторых других крахмалов. Присутствие тапиокового крахмала и РЕО подавляло эффект памяти гидратов, т. е. уменьшало вероятность сокращения времени индукции в последующих циклах образования гидратов.

M. R. Talaghat "Experimental investigation of double gas hydrate formation in the presence of modified starch as a kinetic inhibitor in a flow mini-loop apparatus" [2012]

Основной целью данной работы является экспериментальное исследование кинетики образования газовых гидратов в проточной мини-петлевой системе применительно к задаче поиска эффективных ингибиторов гидратообразования. В рамках исследования проводится сравнительный анализ процесса формирования гидратов в чистой системе и в присутствии модифицированного крахмала в качестве кинетического ингибитора (рис. 6). Это исследование направлено на определение времени индукции образования гидратов и скорости поглощения газа при контакте газовых смесей (метана, пропана и изобутана) с водой, содержащей растворенные ингибиторы, при соответствующих условиях температуры и давления.

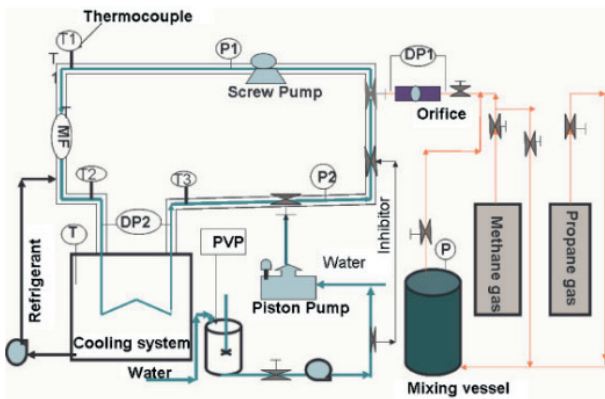


Рис. 6. Технологическая схема лабораторной установки с проточным мини-контуром [Talaghat, 2012]

Fig. 6. Technological scheme of a laboratory installation with a flow mini-circuit (Talaghat, 2012)

В качестве ингибиторов использовались поливинилпирролидон (PVP) и модифицированный крахмал. Эксперименты проводились при различных давлениях (2–5 МПа) и фиксированной температуре 277,15 К.

Результаты исследования показали, что модифицированный крахмал может применяться в качестве ингибитора для предотвращения образования газовых гидратов. Эксперименты показали увеличение времени индукции при использовании модифи-

цированного крахмала как ингибитора по сравнению с использованием PVP. С увеличением давления в системе время индукции уменьшалось, а количество потребляемой газовой смеси увеличивалось. Модифицированный крахмал продемонстрировал более высокий ингибирующий эффект по сравнению с PVP. Эффективность модифицированного крахмала как ингибитора выше, чем у PVP, благодаря более высокому времени индукции и меньшему потреблению газа.

M. R. Talaghat "Experimental investigation of gas consumption for simple gas hydrate formation in a recirculation flow mini-loop apparatus in the presence of modified starch as a kinetic inhibitor" [2013]

Основная цель исследования заключается в экспериментальном изучении образования простых газовых гидратов в рециркуляционной потоковой мини-петлевой установке в присутствии или отсутствии кинетических ингибиторов, а именно модифицированного крахмала. Исследование нацелено на определение времени индукции образования гидратов и скорости потребления газа при контакте гидратообразующего вещества с водой в присутствии или отсутствии растворенного ингибитора при соответствующих условиях температуры и давления.

В качестве веществ использовались чистые газы, такие как метан (C_1), этан (C_2), диоксид углерода (CO_2) и изобутан ($i-C_4$). В качестве ингибиторов использовались поливинилпирролидон (PVP) и модифицированный крахмал. Эксперименты проводились на лабораторной рециркуляционной потоковой мини-петлевой установке. Давление поддерживалось постоянным в течение экспериментальных циклов. Исследование проводилось при различных давлениях (от 1 до 10 МПа) и фиксированной температуре (275–277 К).

Проведенные исследования демонстрируют, что модифицированный крахмал выступает эффективным кинетическим ингибитором, успешно подавляя процесс образования газовых гидратов. Повышение давления в системе увеличивало скорость образования гидратов и уменьшало время индукции. Модифицированный крахмал продемонстрировал более высокий ингибирующий эффект по сравнению с PVP, увеличивая время индукции и снижая потребление газа. Экспериментальные данные подтвердили, что использование модифицированного крахмала как ингибитора более эффективно, чем использование PVP.

M. R. Talaghat "Enhancement of the performance of modified starch as a kinetic hydrate inhibitor in the presence of polyoxides for simple gas hydrate formation in a flow mini-loop apparatus" [2014]

Целью данной работы является разработка стратегий повышения функциональной активности химически модифицированного крахмала в качестве регулятора кинетики образования газовых гидратов при его комбинированном применении с полиоксидными соединениями, такими как полиэтиленоксид (PEO) и полипропиленоксид (PPO). Акцент исследования сделан на оптимизации механизмов подавления кристаллизационных процессов в условиях, характерных для нефтегазовых систем, где совместное

использование указанных компонентов создает синергетический эффект, усиливающий стабильность технологических операций, для простого образования газовых гидратов в потоковой мини-петлевой установке. Исследование направлено на измерение времени индукции и скорости образования гидратов при контакте гидратообразующего вещества с водой, содержащей растворенные ингибиторы в присутствии или отсутствии полиоксидов.

В качестве веществ использовались чистые газы, такие как пропан (C_3), углекислый газ (CO_2) и изобутан ($i-C_4$). В качестве ингибиторов использовались модифицированный крахмал, полиэтиленоксид (РЕО) и полипропиленоксид (РРО). Эксперименты проводились на лабораторной потоковой мини-петлевой установке. Давление поддерживалось постоянным в течение экспериментальных циклов. Исследования проводились при различных давлениях (от 1 до 8 МПа) и температурах (275–280 К).

Результаты исследования показали, что использование полиоксидов, таких как РЕО и РРО, в сочетании с модифицированным крахмалом увеличивает время индукции образования гидратов по сравнению с использованием только модифицированного крахмала. РРО оказался более эффективным, чем РЕО, в увеличении времени индукции. Потребление газа в присутствии модифицированного крахмала ниже по сравнению с системами без ингибитора, что указывает на его эффективность в замедлении образования гидратов. Наблюдается синергический эффект между модифицированным крахмалом и РЕО/РРО, что приводит к более высокой эффективности ингибирования.

Yongjun Xu, Minlin Yang, Xiaoxi Yang "Chitosan as green kinetic inhibitors for gas hydrate formation" [2010]

Основная цель исследования заключается в изучении кинетического ингибирующего эффекта ряда хитинов на образование гидратов при использовании метана и смеси метана и этана. Исследование направлено на определение влияния степени деацетилирования и молекулярной массы хитина, а также добавления полиэтиленоксида (РЕО) на время индукции образования гидратов. Кроме того, было определено оптимальное содержание хитина для использования в качестве ингибитора.

В качестве веществ использовался хитин с различной степенью деацетилирования и молекулярной массой. В экспериментах использовались метан и смесь метана с этаном. Эксперименты проводились при температуре 274,3 К и давлении 4500 кПа для метановых гидратов, и при давлении 4000 кПа для смеси метана и этана.

Результаты исследования показали, что хитин оказал положительное влияние на увеличение времени индукции образования гидратов. Эффект возрастал с увеличением степени деацетилирования до 80%, но дальнейшее увеличение степени деацетилирования не оказывало значительного влияния. Оптимальная концентрация хитина для практического использования была определена как 0,6 масс.%. Хитозан показал слабый ингибирующий эффект на образование гидратов смеси метана и этана, но добавление РЕО слегка улучшило его эффективность.

A. Farhadian, M. A. Varfolomeev, A. Shaabani, S. Nasiri, I. Vakhitov, Yu. F. Zaripova, V. V. Yarkovoi, A. V. Sukhov "Sulfonated chitosan as green and high cloud point kinetic methane hydrate and corrosion inhibitor: Experimental and theoretical studies" [2020]

Основная цель исследования заключается в разработке и оценке эффективности сульфонированного хитина (SCS) как зеленого и эффективного ингибитора для предотвращения образования гидратов метана и коррозии. Исследование направлено на изучение влияния SCS на кинетику образования гидратов и коррозионные процессы, а также на его способность действовать одновременно как ингибитор гидратообразования и коррозии.

В качестве веществ использовался сульфонированный хитин (SCS), метан, углекислота, полиэтиленоксид (PEO). Эксперименты проводились при высоком давлении (9 МПа) и низкой температуре (2 °С) для исследования образования гидратов метана. Испытания на коррозию проводились при комнатной температуре (25 °С) в растворе HCl.

Результаты исследования показали, что SCS значительно увеличивает время индукции образования гидратов метана. Для SCS с низкой молекулярной массой время индукции увеличивалось до $14,3 \pm 0,2$ раз по сравнению с чистой водой. Кроме того, SCS уменьшает количество образовавшегося гидрата. В коррозионных испытаниях SCS показал высокую эффективность ингибирования коррозии углеродистой стали в кислой среде (HCl), достигая эффективности ингибирования коррозии до $95,6 \pm 0,1\%$ при концентрации 5000 едениц. Поверхностные исследования с использованием сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что SCS снижает скорость коррозии и уменьшает шероховатость поверхности углеродистой стали. Квантово-химические расчеты подтвердили, что функциональные группы, введенные в структуру хитина, взаимодействуют с поверхностью углеродистой стали, что способствует ингибированию коррозии.

P. Gupta, J. S. Sangwai "Formation and dissociation kinetics of methane hydrate in aqueous oilfield polymer solutions (Polyacrylamide, Xanthan Gum, and Guar Gum) and their performance evaluation as low-dosage kinetic hydrate inhibitors (LDHI)" [2019]

Основная цель исследования заключалась в изучении кинетики образования и диссоциации гидрата метана в присутствии водорастворимых полимеров, используемых в нефтедобывающей промышленности: полиакриламида (ПАМ), ксантановой камеди (ХГ) и гуаровой камеди (ГГ). Эти полимеры были изучены в качестве низкодозированных кинетических ингибиторов гидратов (LDHI) для предотвращения образования гидратных пробок во время бурения и транспортировки.

В ходе исследования использовались полимеры с различной молекулярной массой и концентрацией в водных растворах. Использовались два различных молекулярных веса для каждого полимера: ПАМ с молекулярными весами $1,1 \times 10^6$ г/моль (ПАМ-1) и $1,5 \times 10^5$ г/моль (ПАМ-2); ХГ с молекулярными весами $6,4 \times 10^5$ г/моль (ХГ-1) и $2,4 \times 10^5$ г/моль (ХГ-2); ГГ с молекулярными весами $1,7 \times 10^6$ г/моль (ГГ-1) и 6×10^5 г/моль (ГГ-2). Концентрации полимеров в водных растворах составляли 100, 200 и 500 ppm. Эксперименты проводились при начальном давлении 8 МПа и постоянной температуре 274,15 К (что соответствует 10–11 градусам ниже температуры замерзания).

Результаты исследования показали, что молекулярный вес и концентрация полимеров играют важную роль в процессе роста гидратов и потреблении газа. РАМ-1 продемонстрировал отличные ингибирующие свойства среди исследованных полимеров, и было отмечено, что РАМ-1, ХГ-1 и GG-1 при концентрации 500 ppm показали хорошие результаты в качестве ингибиторов гидратов. Было также обнаружено, что полимеры с более высокой молекулярной массой более эффективны в замедлении роста гидратов и снижении потребления газа. Это исследование имеет важное значение для промышленных применений, где кинетика ингибирования гидратов играет ключевую роль, особенно в обеспечении потока, безопасного морского бурения и проектирования буровых растворов.

S. M. Sanatgar, K. Peyvandi "New edible additives as green inhibitors for preventing methane hydrate formation" [2019]

Основная цель исследования заключалась в изучении влияния двух съедобных добавок на основе камедей (гуаровая камедь и гуммиарабик) на время индукции и количество потребляемого метана при формировании гидрата метана. Авторы рассматривали возможность использования этих камедей в качестве экологически чистых ингибиторов кинетики образования гидратов.

В ходе исследования использовались гуаровая камедь и гуммиарабик в качестве ингибиторов. Эксперименты проводились в изохорическом реакторе высокого давления при температуре 277,15 К и начальном давлении 55 бар. Исследовались различные низкие концентрации ингибиторов, и были проведены сравнения между двумя типами камедей. Было обнаружено, что гуаровая камедь более эффективна, чем арабская камедь, и что оптимальная концентрация для ингибирования составляет менее 0,05 массовых процентов. При более высоких концентрациях наблюдались различные эффекты, что связывалось с физико-химическими свойствами гуаровой камедей.

Результаты исследования показали, что растворы камедей увеличивают вязкость воды, а также оказывают кинетическое ингибирующее действие на образование гидратов метана. Сравнение двух типов камедей показало, что гуаровая камедь более эффективна по сравнению с гуммиарабиком. Кроме того, было отмечено, что эффективность ингибирования увеличивается в присутствии концентрации ниже 0,05 массовых процентов. При более высоких концентрациях наблюдались различные поведения, что объяснялось физико-химическими свойствами гуаровой камедей. Несмотря на то, что образование гидратов может быть неизбежным даже при использовании подходящих ингибиторов, авторы выразили оптимизм относительно того, что гуаровая камедь может быть перспективным кандидатом в качестве нового экологически чистого ингибитора для предотвращения блокировки трубопроводов.

A. Farhadian, M. A. Varfolomeev, A. P. Semenov, R. I. Mendgaziev, A. S. Stoporev "Dual-function synergists based on glucose and sucrose for gas hydrate and corrosion inhibition" [2020]

Основная цель исследования заключалась в разработке метода модификации простых углеводов, такого как глюкоза и сахароза, для получения реагентов, которые являются

эффективными как в ингибировании образования газовых гидратов (в виде синергических добавок к коммерческим ингибиторам гидратов), так и в предотвращении коррозии. Исследователи стремились разработать материалы, которые могут уменьшить вредное воздействие на окружающую среду, риски аварий и эксплуатационные расходы благодаря их биосовместимости и способности ингибировать образование газовых гидратов и коррозию.

В исследовании использовались модифицированные соединения на основе глюкозы и сахарозы, которые были синтезированы путем включения сульфонатных и карбоксильных групп в их структуры. В качестве коммерческих кинетических ингибиторов гидратов использовались полимеры на основе PVCap (Luvicap EG и Luvicap 55W). Эксперименты проводились в высоконапорных качающихся ячейках из сапфира при температурах от 18,5 до $-0,5$ °C и давлении 55–61 бар. Эффективность ингибирования гидратов и коррозии изучалась с использованием различных концентраций реагентов.

Результаты исследования показали, что модифицированные соединения на основе глюкозы (GBS) и сахарозы (SBS) проявляют значительный синергический эффект при использовании вместе с полимерными ингибиторами на основе PVCap. Добавление 0,1 вес.% синергистов к 0,5 вес.% PVCap привело к снижению температуры начала образования гидратов на 3,5 °C. Кроме того, эти реагенты эффективно ингибировали коррозию стали в 2 М HCl растворе. Эффективность ингибирования коррозии для GBS и SBS повышалась с увеличением их концентрации, достигая максимума при 0,5 вес.%, где эффективность ингибирования составила 88% и 91%, соответственно. Показано, что модифицированные соединения способны адсорбироваться на поверхности металла, образуя защитный слой, что подтверждается исследованиями методом сканирующей электронной микроскопии (SEM).

В рамках ранее выполненного исследования [Драчук и др., 2022] проведена оценка эффективности биополимерных соединений как средств подавления формирования газовых гидратов в дистиллированной воде. На рис. 7 представлены типичные кинетические профили, иллюстрирующие изменение доли воды, трансформированной в газовый гидрат, во времени для образцов дисперсного льда и ЗВДС, содержащих модифицирующие компоненты: АН в концентрациях 1,5 масс.% и 0,15 масс.%, а также ГК — 1,0 масс.%. Все кривые имеют двухэтапную структуру, обозначенную на графике как участки «I» и «II». Согласно общепринятой модели гидратообразования в дисперсных системах, этап I связан с образованием первичного газогидратного слоя на поверхности ледяных частиц, тогда как этап II характеризуется продолжением роста гидратных структур за счет диффузии молекул воды к гидратным агрегатам и молекул газа к ледяным зародышам через сформированный барьерный слой.

Для количественной характеристики ингибирующего действия биополимеров использован параметр α_{1000} — степень перехода воды в гидрат по истечении 1000 минут с момента начала процесса. Как видно из данных рис. 7, максимальное значение α_{1000} (0,32) зафиксировано для ЗВДС с добавкой АН в концентрации 1,5 масс.%. Для образцов ЗВДС с АН (0,15 масс.%) и ГК (1,0 масс.%) показатель α_{1000} снизился до 0,13 и 0,15 соответственно, оставаясь ниже аналогичного значения для немодифицированного

дисперсного льда. Данный факт подтверждает, что введение указанных биополимерных добавок приводит к замедлению гидратообразования, демонстрируя их выраженные ингибиторные свойства.

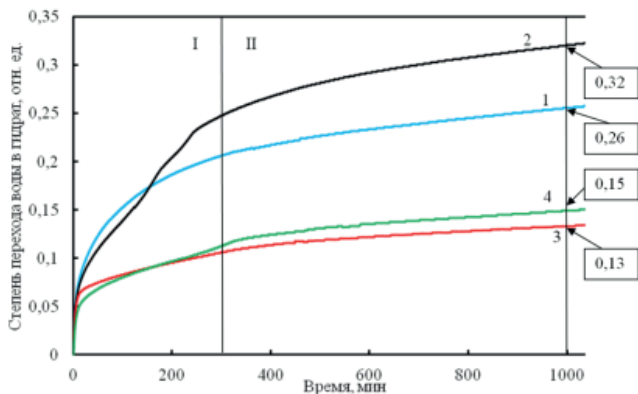


Рис. 7. Изменение степени перехода воды в гидрат метана в дисперсном льду (1), ЗВДС с добавлением АН 1,5 масс. % (2) и 0,15 масс.% (3) и ЗВДС с добавлением ГК 1 масс.% (4). Давление начала эксперимента 5 МПа, температура 272,2 К. Дисперсность образцов 80–140 мкм

Fig. 7. Change in the fraction of water converted into methane hydrate for dispersed ice (1), FWDS with 1.5 wt.% AN (2) and 0.15 wt.% AN (3), and FWDS with 1.0 wt.% GC (4). Initial experimental pressure: 5 MPa, temperature: 272.2 K. Sample particle size: 80–140 μm

Исследования ингибирования гидратообразования в растворах минерализованных вод

Как ранее отмечалось, в Российской Федерации в настоящее время ведется активная разработка месторождений Восточной Сибири, а также запланирован ввод новых объектов в эксплуатацию, для которых характерно повышенное содержание солей в пластовых и осадочных водах. Указанные воды имеют тенденцию поступать в поток добываемой продукции на завершающих стадиях добычи углеводородов. Согласно общепринятым представлениям, присутствие минерализованных вод в коллекторе может оказывать влияние на термобарические параметры в призабойной зоне пласта, внутри стволов скважин и на участках наземной инфраструктуры месторождений.

Поскольку данные месторождения также характеризуются аномально низкими пластовыми температурами и подвержены гидратообразованию, что подтверждается видеокоротажками с действующих скважин, важно понимать, как минерализованная вода влияет на данный процесс.

Одной из основополагающих работ в данном направлении является статья пекинской группы под руководством Т.-М. Гуо [Fan, Guo, 1999], в которой исследовалось образование газовых гидратов в смесях богатых CO_2 . Эксперименты проводились

в чистой воде, а также в растворах хлорида натрия. Основной целью исследования было изучение условий гидратообразования для дальнейшего их предотвращения. Эксперименты проводились в сапфировом реакторе высокого давления при температурах от 264 до 284 К, диапазон давления составил от 0,5 до 5 МПа. К основным результатам данной работы можно отнести следующие пункты:

- 1) Подтверждение точности экспериментальной установки: данные по образованию гидратов чистого CO_2 в воде совпали с литературными данными, что подтвердило надежность использованного оборудования и методов.
- 2) Влияние примесей на образование гидратов:
 - 2.1) Присутствие метана (CH_4) немного повышало давление образования гидратов.
 - 2.2) Присутствие азота (N_2) значительно увеличивало давление образования гидратов, особенно при высоких концентрациях.
 - 2.3) Присутствие этана (C_2H_6) немного снижало давление образования гидратов.
- 3) Ингибирующее действие NaCl : водные растворы NaCl значительно снижали температуру образования гидратов по сравнению с чистой водой. Например, для бинарной смеси с 5,31 мол.% C_2H_6 снижение температуры образования гидратов при давлении 1,82 МПа составило 4,5 К.
- 4) Кватернарная смесь: данные по кватернарной смеси показали, что присутствие CH_4 , C_2H_6 и N_2 одновременно компенсировало эффекты друг друга, и давление образования гидратов было близко к давлению образования гидратов чистого CO_2 .

Канадский исследовательский коллектив, возглавляемый профессором П. Р. Бишной, также активно работал в данной области [Dholabhai, Kalogerakis, Bishnoi, 1993]. В их публикации была детально исследована кинетика формирования метановых гидратов в водных системах с добавлением электролитов (NaCl , KCl и их смеси). Центральной задачей работы стало изучение закономерностей воздействия солевых компонентов на темпы генерации гидратных структур, что имеет критическое значение для преодоления ряда технологических сложностей, возникающих в процессе добычи и транспортировки углеводородов:

- 1) Проблемы в газовой промышленности: гидраты могут образовываться в трубопроводах и оборудовании, что приводит к их засорению. Понимание кинетики образования гидратов помогает разрабатывать методы предотвращения этих проблем.
- 2) Использование гидратов как ресурса: подземные залежи в Арктике содержат значительные количества природного газа в форме гидратов, и изучение их образования может способствовать разработке технологий для извлечения этого газа.

Эксперименты проводились в реакторе высокого давления при температурном диапазоне от 270 до 274 К и давлении от 3,78 до 7,08 МПа. В качестве исследуемых сред использовались растворы NaCl (3, 6, 8 масс.%), KCl (3 и 8 масс.%), а также их смесь (1,5+1,5 масс.%), в качестве газа использовался метан.

К основным результатам данной работы можно отнести следующее:

- 1) Влияние электролитов на кинетику образования гидратов: присутствие электролитов значительно увеличивает давление равновесия трех фаз (рис. 8), что снижает движущую силу процесса образования гидратов. Это приводит к уменьшению скорости образования гидратов по сравнению с чистой водой.

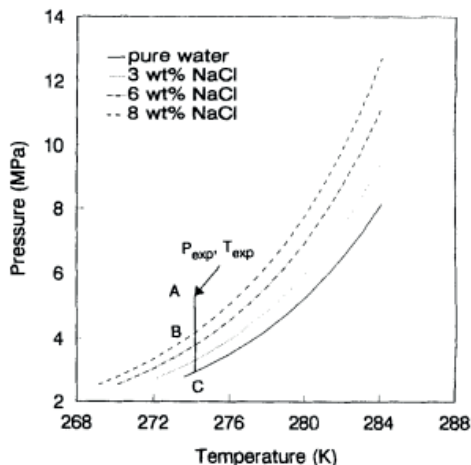


Рис. 8. Результаты экспериментов исследования влияния солености воды на условия гидратообразования при температурном диапазоне от 270 до 274 К и давлении от 3,78 до 7,08 МПа. Составы NaCl (3, 6, 8 масс.%), KCl (3 и 8 масс.%), а также их смесь (1,5+1,5 масс.%), в качестве газа использовался метан [Dholabhai, Kalogerakis, Bishnoi, 1993]

Fig. 8. Experimental results of the study of the effect of water salinity on the conditions of hydrate formation at a temperature range from 270 to 274 K and a pressure from 3.78 to 7.08 MPa. NaCl compositions (3, 6, 8 wt.%), KCl (3 and 8 wt.%), as well as their mixture (1.5+1.5 wt.%), methane was used as the gas (Dholabhai, Kalogerakis, Bishnoi, 1993)

- 2) Соответствие модели экспериментальным данным: кинетическая модель, адаптированная из предыдущих исследований для чистой воды, хорошо предсказывает экспериментальные данные для растворов электролитов. Максимальная ошибка прогноза составила менее 10%.
- 3) Влияние давления и температуры: скорость образования гидратов выше при более высоких давлениях и ниже при более высоких концентрациях электролитов.
- 4) Использование постоянной скорости реакции: постоянная скорость реакции, полученная для чистой воды, была успешно применена для предсказания скорости образования гидратов в растворах электролитов, что указывает на то, что внутренняя скорость реакции не зависит от присутствия электролитов.

Кроме того, изучением данного вопроса занимались и наши соотечественники, группа Истомина В. А и др., в своей работе [Нефедов и др., 2014] исследовали кинетику

образования гидратов метана в водных растворах электролитов, что является важной задачей для освоения газоконденсатных месторождений Восточной Сибири. Эти месторождения характеризуются высокой минерализацией пластовой и остаточной воды, что влияет на термобарические условия в призабойной зоне пласта, стволах скважин и системах промыслового сбора газа. Изучение кинетики гидратообразования необходимо для разработки методов предотвращения образования гидратов, которые могут засорять трубопроводы и оборудование, а также для понимания процессов, происходящих в природных условиях, где газ может находиться в форме гидратов.

Эксперименты проводились на специально разработанной установке, включающей гидратную камеру высокого давления с рубашкой для термостатирования. Установка позволяла исследовать синтез и разложение газовых гидратов при давлениях до 15 МПа и в широком диапазоне температур. Для поддержания заданных барических условий использовалась система управляемых электромагнитных клапанов, обеспечивающих высокую точность регулирования давления. Система термостатирования включала расширительный сосуд, который не подвержен влиянию изменяющихся температур, и охлаждение теплоносителя осуществлялось по стандартному холодильному циклу.

В экспериментах в качестве газа, способного образовывать гидраты, применяли метан, а модельную пластовую среду имитировали водными растворами NaCl с концентрацией солей в диапазоне 0–150 г/л. Работа с высокоминерализованными системами (свыше 150 г/л) потребовала реализации условий, при которых давление превышало 15 МПа, что одновременно создавало риск кристаллизации солей в ходе испытаний при заданных температурных режимах.

Исследования проводились в строго контролируемых условиях: температурный диапазон составил 274,15–285,15 К, а давление варьировалось от 7,0 до 15,2 МПа. На подготовительном этапе водная фаза подвергалась насыщению метаном при давлении, установленном на 0,05 МПа ниже расчетного равновесного значения, соответствующего конкретной температуре эксперимента. После достижения системой теплового равновесия и стабилизации параметров давление газовой фазы плавно увеличивали до целевого уровня, после чего фиксировали начало экспериментальных измерений. Такой подход позволил минимизировать погрешности, связанные с предварительным образованием гидратных структур, и обеспечить репрезентативность данных.

В ходе работы были зафиксированы кинетические зависимости количества поглощенного метана от времени (см. рис. 9), характеризующие процесс образования гидрата. Анализ полученных данных выявил, что скорость гидратообразования в минерализованной воде (150 г/л) снижается почти на порядок по сравнению с дистиллированной водой. Кроме того, на кинетических кривых четко идентифицируются два последовательных этапа реакции: начальная стадия, соответствующая нуклеации (зарождению гидратных частиц), и последующая срединная стадия роста их кристаллов.

На этапе зарождения гидратных структур интенсивность поглощения метана превышала показатели последующего периода кристаллизации, что обусловлено значительной концентрацией растворенного газа в начальной фазе эксперимента. Последующее снижение скорости реакции соответствует переходу к стадии наращивания гидратных

кристаллов. Установлено, что увеличение концентрации солевого компонента в жидкой фазе провоцирует переход к диффузионно-контролируемому механизму процесса, что приводит к резкому сокращению темпов гидратообразования.

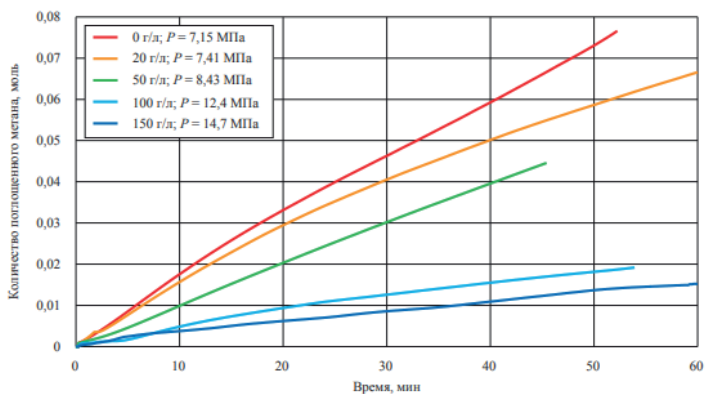


Рис. 9. Кинетические кривые гидратообразования в минерализованном растворе концентрацией от 0 до 150 г/л, давлении от 7,15 до 14,7 МПа [Нефедов и др., 2014]

Fig. 9. Kinetic curves of hydrate formation in a mineralized solution with a concentration from 0 to 150 g/l and a pressure from 7.15 to 14.7 MPa (Nefedov et al., 2014)

Для математического описания кинетики явления разработана модель, в которой термодинамический потенциал процесса определен как разность значений энергии Гиббса в условиях проведения эксперимента и при равновесном состоянии системы. Полученное интегральное кинетическое уравнение демонстрирует высокую степень корреляции с экспериментальными результатами, обеспечивая возможность прогнозирования скорости формирования гидратов при различных солевых составах пластовых жидкостей и уровнях общей минерализации.

Проведенный анализ подтверждает, что электролитсодержащие растворы выполняют двойную функцию: выступают не только в роли термодинамических, но и кинетических ингибиторов гидратообразования. Это позволяет расширить временные рамки безопасной эксплуатации призабойной зоны скважин за счет замедления кинетики гидратных процессов.

В ходе анализа литературы, посвященной образованию газовых гидратов в минерализованной воде, было установлено, что, по своей сути, минерализованная вода может являться как кинетическим, так и термодинамическим ингибитором, но, как уже указывалось ранее, некоторые из месторождений Восточной Сибири обладают аномально низкими пластовыми температурами, что в синергии с высокоминерализованной пластовой водой все равно не отменяет факт образования гидратов, и, соответственно, в некоторых случаях все равно требуется использование дополнительного ингибирующего средства. Кроме того, стоит отметить отсутствие статей, посвященных исследованию влияния биополимеров на процесс гидратообразования природного газа в минерализованной воде.

Результаты и обсуждение

В данной работе проведен обзор современных химических методов борьбы с газовыми гидратами, образующимися в процессе добычи и транспортировки углеводородов, с акцентом на условия эксплуатации месторождений Восточной Сибири. Особое внимание уделено влиянию низких температур и высокой минерализации пластовых вод на процессы гидратообразования. Традиционные методы ингибирования, такие как использование метанола и гликолей, хотя и эффективны, имеют ряд существенных недостатков, включая высокую токсичность, агрессивность к оборудованию и снижение растворимости в условиях высокоминерализованных сред. Это подчеркивает необходимость разработки новых подходов, ориентированных на экологическую безопасность и адаптацию к сложным условиям.

Анализ литературы показал, что кинетические ингибиторы и антиагломеранты демонстрируют перспективы для применения в данных условиях. Однако их эффективность зависит от точного дозирования и времени контакта с флюидом, что требует дальнейших исследований. Особый интерес представляют работы, посвященные использованию биополимеров (табл. 1), таких как альгинат натрия и другие полисахариды, которые обладают экологической безопасностью и биоразлагаемостью.

Таблица 1. Сводные данные обзора литературы в области ингибирования гидратообразования с использованием биополимеров

Table 1. Summary of the literature review in the field of inhibition of hydrate formation using biopolymers

Исследуемый ингибитор	Испытываемая среда	Эффективность ингибирования	Оборудование	Методы	Ссылка
Полиакриламид	дист. вода	высокая	Реактор с качающимися ячейками	UV-vis спектроскопия	[Kannan et al., 2024]
Кополимер SYZ-2	дист. вода + добавка NaCl	высокая	Реактор с мешалкой	ЯМР-спектроскопия	[Liao et al., 2023]
Альгинат натрия	дист. вода	высокая	Реактор с мешалкой	–	[Silva et al., 2021]
Пектин	дист. вода	высокая	Реактор высокого давления	–	[Xu et al., 2016]
Пектин	дист. вода	высокая	Сапфировый реактор высокого давления	–	[Yaqub et al., 2019a]
Тапиоковый крахмал		высокая			
Декстран		средняя			
Пектин	дист. вода	высокая	Сапфировый реактор высокого давления	Измерение дзета-потенциала; определение поверхностного натяжения	[Yaqub et al., 2019b]
Тапиоковый крахмал		высокая			
Декстран		средняя			
Ксантановая камедь		средняя			

Окончание таблицы 1
Table 1 (end)

Исследуемый ингибитор	Испытываемая среда	Эффективность ингибирования	Оборудование	Методы	Ссылка
Модификации крахмала	дист. вода	высокая/низкая*	Реактор высокого давления	–	[Roosta et al., 2017]
Карбоксиметил-целлюлоза	дист. вода	низкая	Реактор высокого давления	Микродифференцирующая сканирующая калориметрия (μ-DSC)	[Idress et al., 2018]
Катионные крахмалы	дист. вода	низкая	Реактор высокого давления	–	[Lee et al., 2007]
Тапиоковый крахмал		высокая			
Крахмал	дист. вода	высокая	Установка с проточным контуром	–	[Talaghat, 2012]
Крахмал	дист. вода	высокая	Установка с проточным контуром	–	[Talaghat, 2013]
Крахмал + полиоксиды	дист. вода	высокая	Установка с проточным контуром	–	[Talaghat, 2014]
Хитин	дист. вода	средняя	Реактор высокого давления	–	[Xu et al., 2010]
Сульфонированный хитин	дист. вода + HCL	средняя	Реактор высокого давления	Спектроскопия	[Farhadian et al., 2020]
Полиакриломид	дист. вода	высокая	Реактор высокого давления	–	[Gupta, Sangwai, 2019]
Ксантановая камедь		высокая			
Гуаровая камедь	дист. вода	высокая	Реактор высокого давления	–	[Sanatgar, Peyvandi, 2019]
Гуммиарабик		средняя			
Глюкоза	дист. вода	высокая	Реактор высокого давления	–	[Farhadian et al., 2020]
Сахароза		высокая			
Гуаровая камедь	мелко-	высокая	Реактор высокого давления	–	[Драчук и др., 2022]
Альгинат натрия	дисперсный лед	высокая			

* — в зависимости от модификации крахмала проявлялась как ингибирующая, так и промотирующая способность.

* — depending on the starch modification, both inhibitory and promotional abilities were manifested.

Помимо прочего, анализ литературы выявил значительные пробелы в изучении процессов гидратообразования. В частности, отсутствие исследований, посвященных экспериментальному изучению влияния биополимеров на процесс ингибирования в системах с высокоминерализованной водой в условиях околонулевых температур, что ограничивает понимание их применимости в условиях месторождений Восточной Сибири. Дополнительно остаются нерешенными вопросы масштабируемости лабораторных данных на реальные трубопроводные системы, что требует разработки новых экспериментальных установок и методик.

Таким образом, проведенный анализ подчеркивает необходимость дальнейших исследований для разработки эффективных, экологически безопасных и экономически выгодных решений, адаптированных к уникальным условиям добычи углеводородов в России.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Драчук А. О., Кибкало А. А., Кривень Д. В., Молокитина Н. С., Новиков Н. С., Плетнева К. А. 2022. Влияние биополимеров на образование гидратов метана в дисперсном льду // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. Т. 8. № 3(31). С. 10–22. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2022-8-3-10-22>
- Дуйсалиев А. М., Ибрашев К. Н. 2024. Перспективы применения альтернативных гелеобразователей для гидроразрыва пласта // Нефть и газ. № 4(142). С. 115–125.
- Истомин В. А., Федулов Д. М. 2013. Термодинамика призабойной зоны пласта с учетом минерализации остаточной воды в коллекторе и возможности гидратообразования // Вести газовой науки. № 4(15). С. 6–14.
- Истомин В. А., Федулов Д. М., Минаков И. И., Квон В. Г., Буракова С. В. 2013. Предупреждение гидратообразования в призабойной зоне пласта при высокой минерализации остаточной воды в коллекторе // Вести газовой науки. № 4(15). С. 15–21.
- Калачева Л. П., Соловьева С. А. 2018. Отложение солей при взаимодействии метанола с высокоминерализованными пластовыми водами месторождений Якутии // EURASTRENCOLD-2018: труды VIII Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата, Якутск, 3–7 июля 2018 г. Якутск: Цумори Пресс. Т. 2. С. 389–394.
- Нефедов П. А., Джеджерова А. А., Истомин В. А., Долгаев С. И., Квон В. Г. 2014. Особенности кинетики гидратообразования метана в водных растворах электролитов // Вести газовой науки. № 2(18). С. 83–89.
- Dholabhai P. D., Kalogerakis N., Bishnoi P. R. 1993. Kinetics of methane hydrate formation in aqueous electrolyte solutions // The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol. 71. No. 1. Pp. 68–74. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450710110>
- Fan S.-S., Guo T.-M. 1999. Hydrate formation of CO₂-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions // Journal of Chemical & Engineering Data. Vol. 4. Pp. 829–832. <https://doi.org/10.1021/JE990011B>
- Farhadian A., Varfolomeev M. A., Shaabani A., Nasiri S., Vakhitov I., Zaripova Yu. F., Yarkovoi V. V., Sukhov A. V. 2020. Sulfonated chitosan as green and high cloud point

- kinetic methane hydrate and corrosion inhibitor: Experimental and theoretical studies // *Carbohydrate Polymers*. Vol. 236. 116035. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116035>
- Farhadian A., Varfolomeev M. A., Semenov A. P., Mendgaziev R. I., Stoporev A. S. 2020. Dual-function synergists based on glucose and sucrose for gas hydrate and corrosion inhibition // *Energy & Fuels*. Vol. 34. No. 11. Pp. 13717–13727. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02436>
- Gupta P., Nair V. C., Sangwai J. 2019. Phase equilibrium of methane hydrate in aqueous solutions of Polyacrylamide, Xanthan Gum, and Guar Gum // *Journal of Chemical & Engineering Data*. Vol. 64(4). Pp. 1650–1661.
- Gupta P., Sangwai J. S. 2019. Formation and dissociation kinetics of methane hydrate in aqueous oilfield polymer solutions (Polyacrylamide, Xanthan Gum, and Guar Gum) and their performance evaluation as low-dosage kinetic hydrate inhibitors (LDHI) // *Energy & Fuels*. Vol. 33. No. 7. Pp. 6335–6349. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01204>
- Idress M., Jasamai M., Yuhaznel F. N., Peng W., Karimi N. 2018. Preliminary study of natural polymer as kinetic hydrate inhibitor // *Materials Today: Proceedings*. Vol. 5. Pp. 21667–21671. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.07.017>
- Kannan S. N., Delgado-Linares J. G., Makogon T. Y., Koh C. A. 2024. Synergistic effect of Kinetic Hydrate Inhibitor (KHI) and Monoethylene Glycol (MEG) in gas hydrate management // *Fuel*. Vol. 366. 131326. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131326>
- Kelland M. A. 2018. A review of kinetic hydrate inhibitors from an environmental perspective // *Energy & Fuels*. Vol. 32. No. 12. Pp. 12001–12012.
- Lee J. D., Wu H., Englezos P. 2007. Cationic starches as gas hydrate kinetic inhibitors // *Chemical Engineering Science*. Vol. 62. No. 23. Pp. 6548–6555.
- Liao B., Sun J., Wang J., Lv X., Wang J., Guo J., KaiheLv, Wang R., Zheng J., Chen Z. 2023. Development of novel natural gas hydrate inhibitor and the synergistic inhibition mechanism with NaCl: Experiments and molecular dynamics simulation // *Fuel*. Vol. 353. 129162. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129162>
- Roosta H., Dashti A., Mazloumi S. H., Varaminian F. 2017. Inhibition and promotion effects of modified HECs and modified starches on the growth rate of hydrate in methane-propane-water system // *Journal of Molecular Liquids*. Vol. 243. Pp. 553–563. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.070>
- Sanatgar S. M., Peyvandi K. 2019. New edible additives as green inhibitors for preventing methane hydrate formation // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 7. No. 3. 103172. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103172>
- Silva B. L. L. D., Ferraz I. L., do Nascimento D. F., de Castro J. A., Vitorazi L. 2021. Sodium alginate polymer as a kinetic inhibitor of methane hydrate formation // *Journal of Materials Research and Technology*. Vol. 12. Pp. 1999–2010. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.074>
- Talaghat M. R. 2013. Experimental investigation of gas consumption for simple gas hydrate formation in a recirculation flow mini-loop apparatus in the presence of modified starch as a kinetic inhibitor // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Vol. 14. Pp. 42–48.
- Talaghat M. R. 2014. Enhancement of the performance of modified starch as a kinetic hydrate inhibitor in the presence of polyoxides for simple gas hydrate formation

- in a flow mini-loop apparatus // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Vol. 18. Pp. 7–12.
- Talaghat M. R. 2012. Experimental investigation of double gas hydrate formation in the presence of modified starch as a kinetic inhibitor in a flow mini-loop apparatus // *Chemical Engineering*. Vol. 90. Pp. 429–436.
- The OSPAR Acquis: Decisions, Recommendations & Agreements // OSPAR Commission. URL: <https://www.ospar.org/convention/agreements> (дата обращения: 28.04.2022).
- Wan L., Zhang N., Liang D.-Q. 2019. Inhibition effects of polysaccharides for gas hydrate formation in methane–water system // *Journal of Molecular Liquids*. Vol. 292. 111435.
- Xu Y., Yang M., Yang X. 2010. Chitosan as green kinetic inhibitors for gas hydrate formation // *Journal of Natural Gas Chemistry*. Vol. 19. No. 4. Pp. 431–435.
- Xu S., Fan S., Fang S., Lang X., Wang Y., Chen J. 2016. Pectin as an extraordinary natural kinetic hydrate inhibitor // *Scientific Reports*. Vol. 6. 23220. <https://doi.org/10.1038/srep23220>
- Yaqub S., Lal B., Keong L. K. 2019a. Thermodynamic and kinetic effect of biodegradable polymers on carbondioxide hydrates // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 79. Pp. 131–145.
- Yaqub S., Lal B., Sharif A. bin M., Mellon N. B. 2019b. Unraveling the effect of sub-cooling temperatures on the kinetic performance of biopolymers for methane hydrate // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Vol. 65. Pp. 68–81. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.03.002>

References

- Drachuk, A. O., Kibkalo, A. A., Kreven, D. V., Molokitina, N. S., Novikov, N. S., & Pletneva, K. A. (2022). Effects of biopolymers on methane hydrate formation in dispersed ice. *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, 8(3), 10–22. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2022-8-3-10-22> [In Russian]
- Duisaliev, A. M., & Ibrashev, K. N. (2024). Prospects for the use of alternative gelling agents for hydraulic fracturing. *Oil and Gas*, 4(142), 115–125. [In Russian]
- Istomin, V. A., & Fedulov, D. M. (2013). Near wellbore formation thermodynamics at residual water salinity in the reservoir and the possibility of hydrate formation. *Vesti Gazovoy Nauki*, 4(15), 6–14. [In Russian]
- Istomin, V. A., Fedulov, D. M., Minakov, I. I., Kvon, V. G., Burakova, S. V. (2013). Hydrates prevention in the bottom hole formation zone at high reservoir water salinity. *Vesti Gazovoy Nauki*, 4(15), 15–21. [In Russian]
- Kalacheva, L. P., Solovieva S. A. (2018). Deposition of salts during the interaction of methanol with highly mineralized reservoir waters of Yakutia deposits. In *Proceedings of the VIII Eurasian Symposium on the Problems of Strength of Materials and Machines for Cold Climate Regions “EURASTRENCOLD-2018”* (July 3–7, Yakutsk) (Vol. 2, pp. 389–394). Tsumori Press. [In Russian]
- Nefedov, P. A., Dzhedzherova, A. A., Istomin, V. A., Dolgaev, S. I., Kvon V. G. (2014). Features of the kinetics of methane hydrate formation in aqueous electrolyte solutions. *Vesti Gazovoy Nauki*, 2(18), 83–89. [In Russian]
- Dholabhai, P. D., Kalogerakis, N., & Bishnoi, P. R. (1993). Kinetics of methane hydrate formation in aqueous electrolyte solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71(1), 68–74. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450710110>

- Fan, S.-S., & Guo, T.-M. (1999). Hydrate formation of CO₂-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 4, 829–832. <https://doi.org/10.1021/JE990011B>
- Farhadian, A., Varfolomeev, M. A., Shaabani, A., Nasiri, S., Vakhitov, I., Zaripova, Yu. F., Yarkovoi, V. V., & Sukhov, A. V. (2020). Sulfonated chitosan as green and high cloud point kinetic methane hydrate and corrosion inhibitor: Experimental and theoretical studies. *Carbohydrate Polymers*, 236, 116035. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116035>
- Farhadian, A., Varfolomeev, M. A., Semenov, A. P., Mendgaziev, R. I., & Stoporev, A. S. (2020). Dual-function synergists based on glucose and sucrose for gas hydrate and corrosion inhibition. *Energy & Fuels*, 34(11), 13717–13727. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02436>
- Gupta, P., Nair, V. C., & Sangwai, J. (2019). Phase equilibrium of methane hydrate in aqueous solutions of Polyacrylamide, Xanthan Gum, and Guar Gum. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(4), 1650–1661.
- Gupta, P., & Sangwai, J. S. (2019). Formation and dissociation kinetics of methane hydrate in aqueous oilfield polymer solutions (Polyacrylamide, Xanthan Gum, and Guar Gum) and their performance evaluation as low-dosage kinetic hydrate inhibitors (LDHI). *Energy & Fuels*, 33(7), 6335–6349. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01204>
- Idress, M., Jasamai, M., Yuhaznel, F. N., Peng, W., & Karimi, N. (2018). Preliminary study of natural polymer as kinetic hydrate inhibitor. *Materials Today: Proceedings*, 5, 21667–21671. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.07.017>
- Kannan, S. N., Delgado-Linares, J. G., Makogon, T. Y., & Koh, C. A. (2024). Synergistic effect of Kinetic Hydrate Inhibitor (KHI) and Monoethylene Glycol (MEG) in gas hydrate management. *Fuel*, 366, 131326. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131326>
- Kelland, M. A. (2018). A review of kinetic hydrate inhibitors from an environmental perspective. *Energy & Fuels*, 32(12), 12001–12012.
- Lee, J. D., Wu, H., & Englezos, P. (2007). Cationic starches as gas hydrate kinetic inhibitors. *Chemical Engineering Science*, 62(23), 6548–6555.
- Liao, B., Sun, J., Wang, J., Lv, X., Wang, J., Guo, J., KaiheLv, Wang, R., Zheng, J., & Chen, Z. (2023). Development of novel natural gas hydrate inhibitor and the synergistic inhibition mechanism with NaCl: Experiments and molecular dynamics simulation. *Fuel*, 353, 129162. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129162>
- Roosta, H., Dashti, A., Mazloumi, S. H., & Varaminian, F. (2017). Inhibition and promotion effects of modified HECs and modified starches on the growth rate of hydrate in methane-propane-water system. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 553–563. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.070>
- Sanatgar, S. M., & Peyvandi, K. (2019). New edible additives as green inhibitors for preventing methane hydrate formation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103172. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103172>
- Silva, B. L. L. D., Ferraz, I. L., do Nascimento, D. F., de Castro, J. A., & Vitorazi, L. (2021). Sodium alginate polymer as a kinetic inhibitor of methane hydrate formation. *Journal of Materials Research and Technology*, 12, 1999–2010. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.074>

- Talaghat, M. R. (2013). Experimental investigation of gas consumption for simple gas hydrate formation in a recirculation flow mini-loop apparatus in the presence of modified starch as a kinetic inhibitor. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 14, 42–48.
- Talaghat, M. R. (2014). Enhancement of the performance of modified starch as a kinetic hydrate inhibitor in the presence of polyoxides for simple gas hydrate formation in a flow mini-loop apparatus. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 18, 7–12.
- Talaghat, M. R. (2012). Experimental investigation of double gas hydrate formation in the presence of modified starch as a kinetic inhibitor in a flow mini-loop apparatus. *Chemical Engineering*, 90, 429–436.
- OSPAR Commission. *The OSPAR Acquis: Decisions, Recommendations & Agreements*. Retrieved April 28, 2022, from <https://www.ospar.org/convention/agreements>
- Wan, L., Zhang, N., & Liang, D.-Q. (2019). Inhibition effects of polysaccharides for gas hydrate formation in methane–water system. *Journal of Molecular Liquids*, 292, 111435.
- Xu, Y., Yang, M., & Yang, X. (2010). Chitosan as green kinetic inhibitors for gas hydrate formation. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19(4), 431–435.
- Xu, S., Fan, S., Fang, S., Lang, X., Wang, Y., & Chen, J. (2016). Pectin as an extraordinary natural kinetic hydrate inhibitor. *Scientific Reports*, 6, 23220. <https://doi.org/10.1038/srep23220>
- Yaqub, S., Lal, B., Keong, L. K. (2019a). Thermodynamic and kinetic effect of biodegradable polymers on carbondioxide hydrates. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 79, 131–145.
- Yaqub, S., Lal, B., Sharif, A. bin M., & Mellon, N. B. (2019b). Unraveling the effect of sub-cooling temperatures on the kinetic performance of biopolymers for methane hydrate. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 65, 68–81. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.03.002>

Информация об авторах

Никита Сергеевич Новиков, аспирант, Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

nikitanns72@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1923-446X>

Андрей Олегович Драчук, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Институт криосферы Земли Тюменского научного центра Сибирского отделения Российской Академии наук, Тюмень, Россия; доцент кафедры прикладной и технической физики, Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

a.o.drachuk@utmn.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7385-9727>

Information about the authors

Nikita S. Novikov, Postgraduate Student, University of Tyumen, Tyumen, Russia

nikitanns72@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1923-446X>

Andrey O. Drachuk, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre, Siberian Branch, Russian Academy Sciences, Tyumen, Russia; Associate Professor of the Department of Applied and Technical Physics, University of Tyumen, Tyumen, Russia

a.o.drachuk@utmn.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7385-9727>