

## **ТЕППОФИЗИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕППОТЕХНИКА**

**Андрей Олегович ДРАЧУК<sup>1</sup>**  
**Александр Андреевич КИБКАЛО<sup>2</sup>**  
**Данила Викторович КРЕВЕНЬ<sup>3</sup>**  
**Надежда Сергеевна МОЛОКИТИНА<sup>4</sup>**  
**Никита Сергеевич НОВИКОВ<sup>5</sup>**  
**Клавдия Андреевна ПЛЕТНЕВА<sup>6</sup>**

УДК 622.691.4.052:548.562

### **ВЛИЯНИЕ БИОПОЛИМЕРОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТОВ МЕТАНА В ДИСПЕРСНОМ ЛЬДУ\***

<sup>1</sup> кандидат физико-математических наук,  
научный сотрудник Института криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН;  
доцент кафедры прикладной и технической физики,  
Тюменский государственный университет  
a.o.drachuk@utmn.ru; ORCID: 0000-0002-7385-9727

<sup>2</sup> младший научный сотрудник Института криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН  
alexkibkal@gmail.com; ORCID: 0000-0001-8873-2668

<sup>3</sup> студент, Тюменский государственный университет  
d.kreven@mail.ru; ORCID: 0000-0003-0843-9475

<sup>4</sup> кандидат технических наук,  
ведущий научный сотрудник Института криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН  
molokitina.nadya@yandex.ru; ORCID: 0000-0002-4606-2544

<sup>5</sup> студент, Тюменский государственный университет  
nikitanns72@gmail.com; ORCID: 0000-0002-1923-446X

<sup>6</sup> младший научный сотрудник Института криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН  
klavdia1010@gmail.com; ORCID: 0000-0002-7283-3998

---

\* Работа выполнена в рамках государственного задания ТюмНЦ СО РАН  
№ 121041600040-3.

**Цитирование:** Драчук А. О. Влияние биополимеров на образование гидратов метана в дисперсном льду / А. О. Драчук, А. А. Кибкало, Д. В. Кревень, Н. С. Молокитина, Н. С. Новиков, К. А. Плетнева // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2022. Том 8. № 3 (31). С. 10-22.

DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-3-10-22

---

### **Аннотация**

В последние годы наблюдается повышенный интерес в сфере поиска экологически чистых и биodeградируемых веществ, препятствующих образованию газовых гидратов — ингибиторов гидратообразования. Как правило, исследование влияния ингибирующих добавок на скорость роста и условия термодинамического равновесия газогидратов проводится при положительных температурах в жидких водных растворах. Учитывая большой риск льдообразования на производственных объектах в условиях арктического региона, в данной статье рассматривается влияние ингибиторов на условия фазового равновесия и скорость роста гидратов метана в замороженных водных дисперсных средах (ЗВДС).

В качестве ингибирующих добавок использовались экологически чистые водорастворимые вещества (биополимеры): альгинат натрия и гуаровая камедь. Все эксперименты по получению кинетических и термодинамических данных гидратообразования проводились в диапазоне температур и давлений от 272,3 до 275,3 К и от 2,5 до 5 МПа соответственно.

Было показано, что добавление альгината натрия и гуаровой камеди при приготовлении ЗВДС приводит к уменьшению скорости и степени перехода воды в гидрат метана. Так, за время 1000 минут степень перехода воды в гидрат для образцов ЗВДС с добавлением альгината натрия (0,15 мас. %) и гуаровой камеди (1 мас. %) составила 0,13 и 0,15 соответственно, что существенно меньше, чем значение степени перехода для образцов дисперсного льда без добавления биополимеров (0,26). Было установлено, что добавление альгината натрия и гуаровой камеди не оказало существенного влияния на равновесные условия гидратообразования метана.

### **Ключевые слова**

Газовые гидраты, метан, гидратные пробки, фазовые равновесия, кинетика, биополимеры, ингибиторы, дисперсный лед.

**DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-3-10-22**

### **Введение**

Газовые гидраты представляют собой соединения включения (клатраты), состоящие из молекул воды, объединенных в кристаллический каркас водородными связями, и молекул газа, находящихся внутри этого каркаса [16]. Подобная структура позволяет газовым гидратам вмещать большой объем газа,

обеспечивая высокую удельную плотность (сопоставимую с плотностью сжиженного газа [14]). Данное обстоятельство делает газовые гидраты весьма привлекательными для целого ряда технологических задач, таких как транспортировка и хранение природных газов, разделение газовых смесей, захоронение парниковых газов.

Помимо этого, известно, что образование газовых гидратов может являться нежелательным явлением, возникающим при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений, а также при транспортировке нефти и газа трубопроводным способом [15]. В арктическом регионе, где низкие температуры являются естественным условием, благоприятствующим гидратообразованию, особо остро стоит проблема борьбы с нежелательным техногенным образованием гидратов [13]. Одним из главных методов борьбы с нежелательным образованием газовых гидратов является введение ингибиторов гидратообразования [5] (далее просто ингибиторы) — веществ, препятствующих процессу образования газовых гидратов. Ингибиторы принято классифицировать по механизму их воздействия на процесс образования газовых гидратов на три группы: термодинамические ингибиторы (влияющие на равновесные условия гидратообразования), кинетические ингибиторы (влияющие на индукционный период и скорость гидратообразования) и антиагломеранты (препятствующие коагуляции газогидратных частиц). Важным фактором при выборе ингибиторов является их экологическая чистота и скорость биodeградации [6]. В настоящее время ведется поиск наиболее эффективных экологически чистых ингибиторов. В одной из недавних работ [18] был исследован ряд природных полисахаридов, среди которых наилучший ингибирующий эффект показали альгинат натрия и гуаровая камедь.

Как правило, исследование влияния ингибиторов, в частности биополимеров, на кинетику и равновесные условия гидратообразования осуществляется в жидких водных растворах при положительной температуре. Однако в условиях Арктики при отрицательных температурах вода может находиться в виде дисперсного льда, что может являться дополнительным стимулирующим фактором гидратообразования [7], поскольку известно, что образование гидратов из льда происходит проще, чем из жидкой воды [9].

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению процессов образования гидратов из льда (например, [3,8,17]), до сих пор нет данных о влиянии ингибиторов на скорость и степень перехода воды в гидрат в замороженных водных дисперсных средах (ЗВДС).

В данной работе исследуется влияние добавок биополимеров (альгината натрия и гуаровой камеди) на равновесные условия и скорость образования гидратов метана в дисперсном льду.

## **Методы**

Для получения водных растворов биополимеров использовалась дистиллированная вода, альгинат натрия (производство Китай) и гуаровая камедь (производство Индия). По стандартной методике [1] были приготовлены водные растворы альгината натрия (далее АН) с концентрациями 1,5 мас. % и 0,15 мас. % и гуаровой камеди (далее ГК) с концентрацией 1 мас. %.

Далее для подготовки к процедуре гидратообразования водные растворы помещались в морозильную камеру, где замораживались и хранились при температуре 258 К не менее суток. Затем проводилось механическое измельчение льда и замороженных водных растворов биополимеров в термостатируемой камере Teledoor при 258 К с помощью блендера Braun VX2050 со скоростью вращения вала 18700 оборотов в минуту в течение 30 секунд. Для дальнейших экспериментов по образованию и диссоциации газовых гидратов из всей массы измельченных замороженных водных сред с помощью лабораторных сит высеивалась фракция с размером частиц от 80 до 140 мкм. Просеивание образцов осуществляли на электродинамическом вибростенде ПЭ-6700 с частотой колебания рабочего стола 20 Гц при окружающей температуре 258 К.

В качестве гидратообразующего газа использовался метан (99,9 мол. %). Процесс гидратообразования происходил в изохорных условиях в объеме реактора 55 см<sup>3</sup>. Схема экспериментальной установки для образования газовых гидратов и изучения кинетики роста и диссоциации представлена на рис. 1.

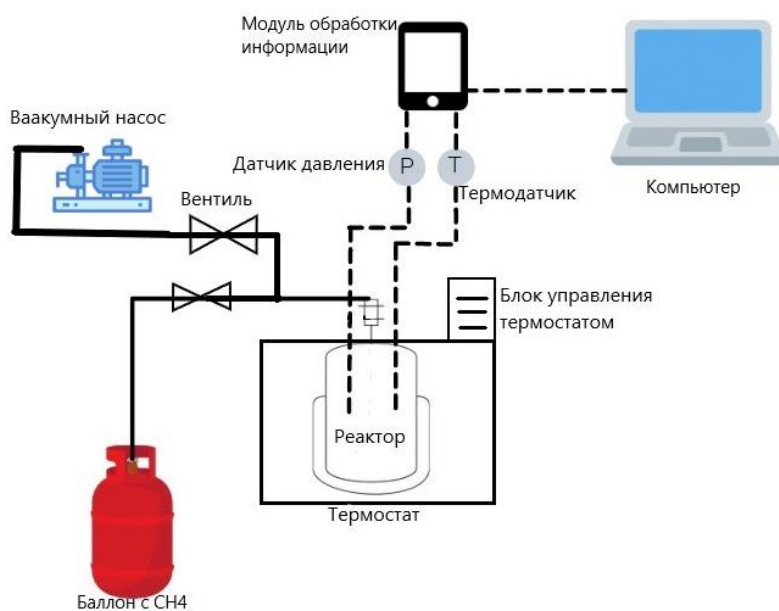


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Fig. 1. Experimental setup

Для изучения гидратообразования исследуемый образец массой 7 грамм засыпался в реактор в термостатируемой камере Teledoor при 258 К. Затем реактор с образцом помещался в жидкостный криостат при температуре 272,3 К (температура, при которой осуществлялось гидратообразование). После установления постоянной температуры внутри реактора, осуществлялась процедура вакуумирования для удаления воздуха из реактора, и затем производился напуск метана до давления около 5 МПа. Во время заправки газом температура

внутри реактора повышалась не более чем на 0,7 градусов. Для всех исследуемых образцов сразу после заправки газом и создания изохорных условий наблюдалось резкое падение давления, связанное с началом гидратообразования. Это свидетельствовало об отсутствии индукционного периода (времени задержки между моментом создания необходимых для гидратообразования термодинамических условий и моментом начала гидратообразования) для всех исследуемых образцов. Образование гидратов продолжалось в изохорных условиях при постоянной температуре 272,3 К в течение примерно 20 ч, после чего скорость падения давления существенно снижалась.

Масса газа, перешедшего в гидрат ( $m_{\text{ПГ}}$ ) рассчитывалась по падению давления в реакторе с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона [10]. С учетом стехиометрического состава гидрата метана, определяемого гидратным числом ( $n$ ) равным 6 для метана, рассчитывалась степень перехода воды в гидрат ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{m_{\text{ПГ}} \times 6 \times \frac{M_{\text{В}}}{M_{\text{Г}}}}{m}, \quad (1)$$

где  $m$  — масса воды в образце;  $M_{\text{В}}$  и  $M_{\text{Г}}$  — молярные массы воды и газа соответственно.

Скорость поглощения газа ( $r$ ) рассчитывалась по формуле:

$$r_i = \frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{t_{i+1} - t_i}, \quad (2)$$

где  $\alpha_i$  и  $\alpha_{i+1}$  — степень перехода воды в гидрат в момент времени  $t_i$  и  $t_{i+1}$  соответственно.

После образования гидратов в исследуемых образцах для измерения равновесных условий при температуре 272,3 К принудительно понижалось давление в реакторе до давления чуть ниже равновесного (около 2,4 МПа). Далее после стабилизации давления при температуре 272,3 К для определения равновесных условий в температурном диапазоне от 272,3 до 275,3 К осуществлялся медленный (со скоростью 0,1 К/ч) нагрев реактора с образцом в криостате.

### Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 2 представлены характерные зависимости степени перехода воды в гидрат метана от времени для образцов дисперсного льда и ЗВДС с добавлением АН (с концентрациями 1,5 мас. % и 0,15 мас. %) и ГК (с концентрациями 1,0 мас. %). Для всех образцов кинетические кривые имели классический вид с двумя качественно отличающимися зонами (на рис. 2 обозначены «I» и «II»). В соответствии с общепринятым пониманием механизма образования гидратов в водных дисперсных системах [17] начальный этап (I) связан с первичным покрытием частиц льда газогидратной коркой, а последующий этап (II) — с образованием гидратов за счет диффузии молекул воды к поверхности гидратных частиц и диффузии газа к поверхности ледяных ядер через образовавшийся на начальном этапе газогидратный слой.

Для количественного анализа влияния добавления биополимеров на степень перехода воды в гидрат воспользуемся параметром степени перехода воды в гидрат, достигнутой за время 1000 мин от момента начала гидратообразования ( $\alpha_{1000}$ ). Из представленных на рис. 2 данных видно, что максимальное значение  $\alpha_{1000}$  наблюдалось для ЗВДС с добавлением АН (1,5 мас. %) и равнялось 0,32. Для образцов ЗВДС с добавлением АН (0,15 мас. %) и ГК (1 мас. %)  $\alpha_{1000}$  было меньше, чем для образца дисперсного льда, и составляло 0,13 и 0,15 соответственно. Уменьшение  $\alpha_{1000}$  при добавлении биополимеров свидетельствует об их ингибирующих свойствах.

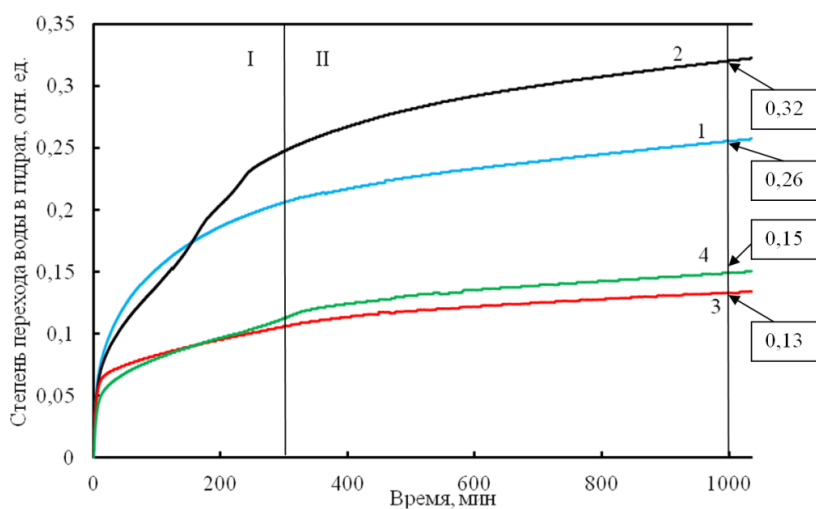
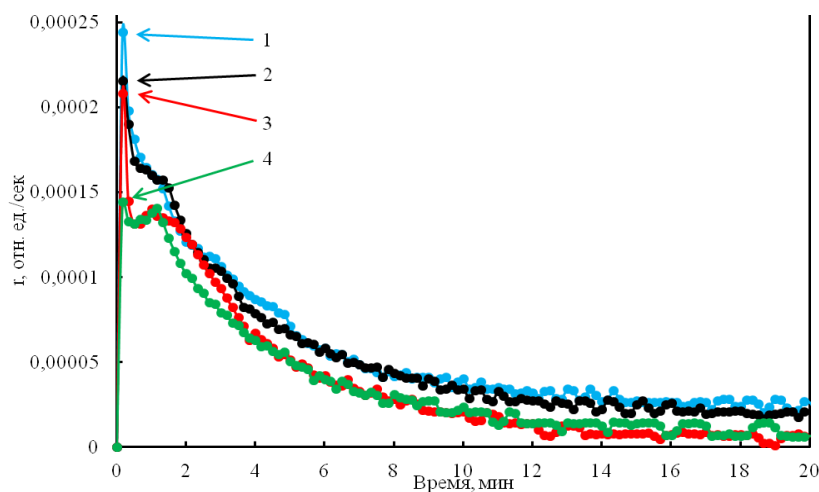


Рис. 2. Изменение степени перехода воды в гидрат метана в дисперсном льду (1), ЗВДС с добавлением АН 1,5 мас. % (2) и 0,15 мас. % (3) и ЗВДС с добавлением ГК 1 мас. % (4) в изохорных условиях при температуре 272,2 К. Начальное давление 5 МПа. Дисперсность всех образцов — 80-140 мкм. Стрелками обозначены точки на кинетических кривых в момент времени 1000 мин с указанием значений  $\alpha_{1000}$

Fig. 2. Changing of water to hydrate conversion during the process of gas hydrate formation for samples of dispersed ice (1), FWDS with the addition of sodium alginate (SA) 1,5 wt. % (2) and 0,15 wt. % (3) and FWDS with the addition of guar gum (GG) 1 wt. % (4) at isochoric conditions. The temperature was 272,2 K. The initial pressure was 5 MPa. The grain size of all samples is 80-140  $\mu\text{m}$ . The arrows indicate the points on the kinetic curves at the time point of 1000 min, indicating the values of  $\alpha_{1000}$

На рис. 3 представлены изменения скорости перехода воды в гидрат метана для исследуемых ЗВДС на начальном участке (около 20 минут). Из полученных данных видно, что для всех образцов ЗВДС с добавлением биополимеров начальная скорость перехода воды в гидрат метана была ниже, чем для образца дисперсного льда, что также указывает на ингибирующее воздействие исследуемых полимерных веществ.



*Рис. 3.* Изменение скорости перехода воды в гидрат метана в дисперсном льду (1), ЗВДС с добавлением АН 1,5 мас. % (2) и 0,15 мас. % (3) и ЗВДС с добавлением ГК 1 мас. % (4) в изохорных условиях при температуре 272,2 К. Начальное давление 5 МПа. Дисперсность всех образцов — 80-140 мкм. Стрелками обозначены точки с начальными значениями  $r$

*Fig. 3.* Changing of the water to methane hydrate conversion rate during the process of gas hydrate formation in the samples of dispersed ice (1), FWDS with the addition of sodium alginate (SA) 1,5 wt. % (2) and 0,15 wt. % (3) and FWDS with the addition of guar gum (GG) 1 wt. % (4) at isochoric conditions. The temperature was 272,2 K. The initial pressure was 5 MPa. The grain size of all samples is 80-140  $\mu\text{m}$ . Arrows indicate points with initial values of  $r$

Механизм такого воздействия предположительно обусловлен связыванием, которое препятствует поглощению молекул газа-гидратообразователя, гидрофильных групп молекул биополимеров с незаполненными полостями гидратной структуры [18].

Известно, что кинетические ингибиторы при определенных концентрациях в микродисперсных водных средах могут проявлять промотирующие свойства, то есть ускорять процесс гидратообразования [11]. Предположительно это может быть связано, с одной стороны, с замедлением процесса спекания частиц льда [2] за счет снижения подвижности водной фазы при добавлении полимерных загустителей и, с другой стороны, с образованием микроразмерной полимерной матрицы [12], позволяющей увеличить площадь поверхности контакта вода-газ. Этим можно объяснить более высокую по сравнению с дисперсным льдом степень перехода воды в гидрат для ЗВДС с добавлением АН (1,5 мас. %).

Равновесные условия образования гидратов метана были измерены для гидратов метана, полученных в дисперсном льду и в ЗВДС с добавлением АН и ГК, в диапазоне температур 272,3-275,3 К (таблица 1).

Таблица 1

Равновесные условия образования гидрата метана

Table 1

Phase equilibrium of methane hydrate formation

Температура, К	Давление, МПа			
	Вода	Раствор АН 1,5%	Раствор ГК 1%	Раствор АН 0,15%
272,3	2,513	2,525	2,510	2,525
273,8	2,813	2,818	2,805	2,816
274,3	2,940	2,952	2,938	2,832
275,3	3,248	3,236	3,240	3,233

Приборная погрешность измерений: давление  $\pm 10$  кПа, температура  $\pm 0,1$  К

На рис. 4 результаты представлены в сравнении с теоретическими данными, рассчитанными с помощью компьютерной программы CSMHYD и экспериментальными данными, полученными в других работах. Из представленных данных видно, что полученные нами значения равновесных условий для чистой воды хорошо совпадают с известными данными в измеряемом диапазоне температур.

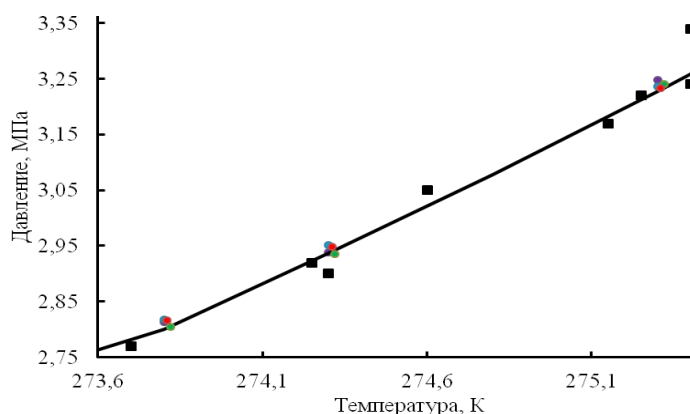


Рис. 4. Равновесные условия гидратообразования метана в чистой воде и в присутствии биополимеров. Сплошная линия — расчетные данные по программе CSMHYD [16]; черные квадраты — экспериментальные значения из литературы [4, 16]; цветные круги — экспериментальные данные, полученные в этой работе (фиолетовый — вода, красный — АН 0,15 мас. %, голубой — АН 1,5 мас. %, зеленый — ГК 1 мас. %)

Fig. 4. Phase equilibrium of methane hydrate in pure water and in the presence of biopolymers. The solid line is the calculated data according to the CSMHYD program [16]; black squares are experimental values from the literature [4, 16]; colored circles — experimental data obtained in this work (violet — water, red — sodium alginate (SA) 0,15 wt. %, blue — sodium alginate (SA) 1,5 wt. %, green — guar gum (GG) 1 wt. %)



Значения равновесных условий гидратообразования метана, полученные в присутствии биополимеров в пределах погрешности измерений совпадают со значениями для чистой воды. Таким образом, можно сделать вывод, что при данных концентрациях (до 1,5% для АН и до 1% для ГК) исследуемые биополимеры не могут рассматриваться как термодинамические ингибиторы, поскольку их добавление не приводит к смещению линии фазового равновесия вода–гидрат–газ. Для более детального исследования влияния полимерных добавок на равновесные условия гидратообразования необходимо провести экспериментальную работу в более широком диапазоне концентраций, а также варьруя молекулярную массу биополимеров.

### Заключение

Было изучено влияние добавления экологически чистых водорастворимых полимеров на равновесные условия для гидратов метана и на скорость перехода воды в гидрат метана в замороженных водных дисперсных средах. Было показано, что добавление альгината натрия и гуаровой камеди при приготовлении ЗВДС приводит к уменьшению скорости и степени перехода воды в гидрат метана. Так, за время 1000 мин степень перехода воды в гидрат для образцов ЗВДС с добавлением альгината натрия (0,15 мас. %) и гуаровой камеди (1 мас. %) составила 0,13 и 0,15 соответственно, что существенно меньше, чем значение степени перехода для образцов дисперсного льда без добавления биополимеров — 0,26.

Не было обнаружено существенного влияния исследуемых биополимеров (альгината натрия и гуаровой камеди) на равновесные условия для гидрата метана в выбранном диапазоне концентраций.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Шипунов Б. П. Особенности реологии растворов агар-агара / Б. П. Шипунов, В. Е. Коптев, В. И. Маркин // *Химия растительного сырья*. 2018. № 1. С. 53-60. DOI: 10.14258/jcprm.2018013720
- 2 Blackford J. R. Sintering and microstructure of ice: a review / J. R. Blackford // *Journal of Physics D-Applied Physics*. 2007. Vol. 40. № 21. Pp. R355-R385. DOI: 10.1088/0022-3727/40/21/R02
- 3 Chen Y.-A. Synthesis of methane hydrate from ice powder accelerated by doping ethanol into methane gas / Y.-A. Chen, L.-K. Chu, C.-K. Chu, R. Ohmura, L.-J. Chen // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. Art. 12345. DOI: 10.1038/s41598-019-48832-8
- 4 Gayet P. Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter / P. Gayet, C. Dicharry, G. Marion, A. Graciaa, J. Lachaise, A. Nesterov // *Chemical Engineering Science*. 2005. Vol. 60. № 21. Pp. 5751-5758. DOI: 10.1016/j.ces.2005.04.069
- 5 Kelland M. A. History of the development of low dosage hydrates inhibitors / M. A. Kelland // *Energy Fuel*. 2006. Vol. 20. № 3. Pp. 825-947. DOI: 10.1021/ef050427x
- 6 Kelland M. A. A review of kinetic hydrate inhibitors from an environmental perspective / M. A. Kelland // *Energy Fuels*. 2018. Vol. 32. № 12. Pp. 12001-12012. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b03363

- 7 Liu W. Influence factors of methane hydrate formation from ice: Temperature, pressure and SDS surfactant / W. Liu, Y. Li, X. Xu // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2019. Vol. 27. № 2. Pp. 405-410. DOI: 10.1016/j.cjche.2018.03.033
- 8 Liu W. Experimental study on the methane hydrate formation from ice powders / W. Liu, L. Wang, M. Yang, Y. Song, L. Zhang, Q. Li, Y. Chen // Energy Procedia. 2014. Vol. 61. Pp. 619-623. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.1184
- 9 Melnikov V. P. Stability and growth of gas hydrates below the ice–hydrate–gas equilibrium line on the P–T phase diagram / V. P. Melnikov, A. N. Nesterov, A. M. Reshetnikov, V. A. Istomin, V. G. Kwon // Chemical Engineering Science. 2010. Vol. 65. № 2. Pp. 906-914. DOI: 10.1016/j.ces.2009.09.041
- 10 Peng D.-Y. A new two-constant equation of state / D.-Y. Peng, D. B. Robinson // Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals. 1976. Vol. 15. № 1. Pp. 59-64. DOI: 10.1021/i160057a011
- 11 Podenko L. S. Production of methane hydrates in dispersed frozen aqueous solutions of polyvinyl alcohol / L. S. Podenko, A. N. Nesterov, A. O. Drachuk, N. S. Molokitina // Doklady Chemistry. 2019. Vol. 487. № 2. Pp. 198-202. DOI: 10.31857/S0869-56524872164-168
- 12 Rahbani J. Characterization of internal structure of hydrated agar and gelatin matrices by cryo-SEM / J. Rahbani, A. R. Behzad, N. M. Khashab, M. Al-Ghoul // Electrophoresis. 2012. Vol. 34. № 3. Pp. 405-408. DOI: 10.1002/elps.201200434
- 13 Sa J.-H. Ice and hydrates interactions on pipe walls and influence of commercial hydrates dispersants (AA-LDHs) / J.-H. Sa, X. Zhang, B. R. Lee, A. K. Sum, M. Rivero, P. Glenat // 9<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2017). Denver, CO, USA. 2017.
- 14 Satoo N. Development of natural gas hydrate (NGH) supply chain / N. Satoo // In Proceedings of the 25<sup>th</sup> World Gas Conference. Kuala Lumpur, Malaysia. 4-8 June 2012.
- 15 Sloan E. D. Natural gas hydrates in flow assurance / E. D. Sloan, C. A. Koh, A. Sum // Gulf Professional Publishing. 2011. 224 p.
- 16 Sloan E. D. Clathrate hydrates of natural gases, 3<sup>rd</sup> edition / E. D. Sloan, C. A. Koh. Boca Raton: CRS Press, Taylor and Francis Group. 2008. 752 p.
- 17 Staykova D. K. Formation of porous gas hydrates from ice powders: Diffraction experiments and multi-stage model / D. K. Staykova, W. F. Kuhs, A. N. Salamation, T. Hansen // Journal of Physical Chemistry B. 2003. Vol. 107. № 37. Pp. 10299-10311. DOI: 10.1021/jp027787v
- 18 Wan L. Inhibition effects of polysaccharides for gas hydrate formation in methane–water system / L. Wan, N. Zhang, D.-Q. Liang // Journal of Molecular Liquids. 2019. Vol. 292. Art. 111435. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111435

**Andrey O. DRACHUK<sup>1</sup>**  
**Alexandr A. KIBKALO<sup>2</sup>**  
**Danila V. KREVEN<sup>3</sup>**  
**Nadezhda S. MOLOKITINA<sup>4</sup>**  
**Nikita S. NOVIKOV<sup>5</sup>**  
**Klavdia A. PLETNEVA<sup>6</sup>**

UDC 622.691.4.052:548.562

**EFFECTS OF BIOPOLYMERS  
ON METHANE HYDRATE FORMATION  
IN DISPERSED ICE<sup>\*</sup>**

- <sup>1</sup> Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; Associate Professor of the Department of Applied and Technical Physics, University of Tyumen  
a.o.drachuk@utmn.ru; ORCID: 0000-0002-7385-9727
- <sup>2</sup> Junior Researcher, Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
alexkibkal@gmail.com; ORCID: 0000-0001-8873-2668
- <sup>3</sup> Student, University of Tyumen  
d.kreven@mail.ru; ORCID: 0000-0002-4606-2544
- <sup>4</sup> Cand. Sci. (Tech.), Leading Researcher, Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
molokitina.nadya@yandex.ru; ORCID: 0000-0002-4606-2544
- <sup>5</sup> Student, University of Tyumen  
nikitanns72@gmail.com; ORCID: 0000-0002-1923-446X
- <sup>6</sup> Junior Researcher, Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
klavdia1010@gmail.com; ORCID: 0000-0002-7283-3998

---

<sup>\*</sup> The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 121041600040-3).

**Citation:** 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, vol. 8, no. 3 (31), pp. 10-22.

DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-3-10-22

---

### **Abstract**

In recent years, there has been an increased interest in the search for environmentally friendly and biodegradable substances that prevent gas hydrate formation — hydrate inhibitors. Generally, the study of the influence of inhibitors on the hydrate growth rate and their thermodynamic equilibrium is carried out at positive temperatures in liquid aqueous solutions. Given the great risk of ice formation at industrial enterprises in the conditions of the Arctic region, this article displays the influence of inhibitors on the phase equilibrium conditions and the growth rate of methane hydrates in frozen water disperse systems (FWDS).

Green water-soluble substances (biopolymers) such as sodium alginate and guar gum were used as hydrate inhibitors. To obtain kinetic and thermodynamic data on hydrate formation, all experiments were carried out in the temperature and pressure ranges from 272.3 to 275.3 K and from 2.5 to 5 MPa, respectively.

The study has revealed that the addition of sodium alginate and guar gum in the FWDS led to reduction hydrate formation rate and water to methane hydrate conversion. Thus, over a period of 1000 minutes, the water conversion for samples with sodium alginate (0.15 wt.%) and guar gum (1 wt.%) was 0.13 and 0.15, which is significantly less than the value degree of transition for samples of dispersed ice without the addition of biopolymers (0.26). Additives of sodium alginate and guar gum were found to be a slight increase in the equilibrium conditions for methane hydrate formation.

### **Keywords**

Gas hydrates, methane, hydrate plug, kinetics, phase equilibrium, biopolymers, inhibitors, dispersed ice.

**DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-3-10-22**

### **REFERENCES**

1. Shipunov B. P., Koptev V. E., Markin V. I. 2018. “Features of rheology of agar-agar solutions”. Chemistry of Plant Raw Materials, no. 1, pp. 53-60. DOI: 10.14258/jcprm.2018013720 [In Russian]
2. Blackford J. R. 2007. “Sintering and microstructure of ice: a review”. Journal of Physics D-Applied Physics, vol. 40, no. 21, pp. R355-R385. DOI: 10.1088/0022-3727/40/21/R02
3. Chen Y.-A., Chu L.-K., Chu C.-K., Ohmura R., Chen L.-J. 2019. “Synthesis of methane hydrate from ice powder accelerated by doping ethanol into methane gas”. Scientific Reports, vol. 9, art. 12345. DOI: 10.1038/s41598-019-48832-8

4. Gayet P., Dicharry C., Marion G., Graciaa A., Lachaise J., Nesterov A. 2005. "Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter". *Chemical Engineering Science*, vol. 60, no. 21, pp. 5751-5758. DOI: 10.1016/j.ces.2005.04.069
5. Kelland M. A. 2006. "History of the development of low dosage hydrates inhibitors". *Energy Fuel*, vol. 20, no. 3, pp. 825-947. DOI: 10.1021/ef050427x
6. Kelland M. A. 2018. "A review of kinetic hydrate inhibitors from an environmental perspective". *Energy Fuels*, vol. 32, no. 12, pp. 12001-12012. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b03363
7. Liu W., Li Y., Xu X. 2019. "Influence factors of methane hydrate formation from ice: Temperature, pressure and SDS surfactant". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, no. 2, pp. 405-410. DOI: 10.1016/j.cjche.2018.03.033
8. Liu W., Wang L., Yang M., Song Y., Zhang L., Li Q., Chen Y. 2014. "Experimental study on the methane hydrate formation from ice powders". *Energy Procedia*, vol. 61, pp. 619-623. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.1184
9. Melnikov V. P., Nesterov A. N., Reshetnikov A. M., Istomin V. A., Kwon V. G. 2010. "Stability and growth of gas hydrates below the ice-hydrate-gas equilibrium line on the P-T phase diagram". *Chemical Engineering Science*, vol. 65, no. 2, pp. 906-914. DOI: 10.1016/j.ces.2009.09.041
10. Peng D.-Y., Robinson D. B. 1976. "A new two-constant equation of state". *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals*, vol. 15, no. 1, pp. 59-64. DOI: 10.1021/i160057a011
11. Podenko L. S., Nesterov A. N., Drachuk A. O., Molokitina N. S. 2019. "Production of methane hydrates in dispersed frozen aqueous solutions of polyvinyl alcohol". *Doklady Chemistry*, vol. 487, no. 2, pp. 198-202. DOI: 10.31857/S0869-56524872164-168
12. Rahbani J., Behzad A. R., Khashab N. M., Al-Ghoul M. 2012. "Characterization of internal structure of hydrated agar and gelatin matrices by cryo-SEM". *Electrophoresis*, vol. 34, no. 3, pp. 405-408. DOI: 10.1002/elps.201200434
13. Sa J.-H., Zhang X., Lee B. R., Sum A. K., Rivero M., Glenat P. 2017. "Ice and hydrates interactions on pipe walls and influence of commercial hydrates dispersants (AA-LDHs)". 9<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2017). Denver, CO, USA.
14. Satoo N. 2012. "Development of natural gas hydrate (NGH) supply chain". In *Proceedings of the 25<sup>th</sup> World Gas Conference*. Kuala Lumpur, Malaysia. 4-8 June 2012.
15. Sloan E. D., Koh C. A., Sum A. 2011. *Natural gas hydrates in flow assurance*. Gulf Professional Publishing.
16. Sloan E. D., Koh. C. A. 2008. *Clathrate hydrates of natural gases*, 3<sup>rd</sup> edition. Boca Raton: CRS Press, Taylor and Francis Group.
17. Staykova D. K., Kuhs W. F., Salamation A. N., Hansen T. 2003. "Formation of porous gas hydrates from ice powders: Diffraction experiments and multi-stage model". *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 37, pp. 10299-10311. DOI: 10.1021/jp027787v
18. 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, art. 111435. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111435