МРНТИ 52.47.15

**Биологическая диагностика буровых растворов, применяемых для бурения нефтяных и газовых скважин**

**1Ж.К. Надирова**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0001-9045-0838)**, 1В.П. Бондаренко**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0001-6819-388Х)**, 1К.С. Надиров**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0003-3323-8245)**, 2А.Е. Верисокин**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0001-6530-4126)**,**

**1М.К. Жантасов**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0001-5633-1640)

1Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,

2Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

Корреспондент-автор: [zhanna.nadirova@inbox.ru](mailto:zhanna.nadirova@inbox.ru)

В статье рассматриваются методы биологической диагностики буровых растворов на водной основе и их токсикологическая оценка. Авторами статьи были проведены экспериментальные исследования по определению фитотоксичности среды, загрязненной компонентами буровых растворов на водной основе. В работе исследовались буровые растворы на основе гудрона хлопкового модифицированного, которые предложено использовать при бурении нефтяных и газовых скважин. Показано, что на уровень токсичности бурового раствора оказывают влияние комбинированные реагенты: NaOH, Na2CO3, карбоксиметилцеллюлоза, и другие микрокомпоненты (измельченные алюминиевый шлак и лом, оксид алюминия, полимеры полиакриламид, полиакрилонитрил), входящие в его состав. В результате экспериментов установлено влияние процентного содержания комбинированных реагентов бурового раствора на морфологические признаки тест- культуры семян московской фасоли. Выбранная нами тест – культура позволяет относительно быстро провести биотест и получить достаточно точные и воспроизводимые результаты. В ходе эксперимента фиксировалось всхожесть, энергия прорастания, длина наземной корневой системы. Доказано, что метод проростков можно эффективно использовать как экспресс-диагностику для определения токсичности почв на месторождениях, загрязненных отходами процессов бурения (буровыми шламами и буровыми растворами).

**Ключевые слова:** экологическая безопасность, биотестирование, буровой раствор, отходы производства, тест-культура, морфологические признаки, угнетение роста, фитотоксичность.

**МҰНАЙ ЖӘНЕ ГАЗ ҰҢҒЫМАЛАРДЫ БҰРҒЫЛАУ ҮШІН ҚОЛДАНЫЛАТЫН БҰРҒЫЛАУ ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ БИОЛОГИЯЛЫҚ ДИАГНОСТИКАСЫ**

**1Ж.К. Надирова ,1В.П. Бондаренко, 1К.С. Надиров, 2А.Е. Верисокин, 1М.К. Жантасов**

1М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,

2Солтүстік Кавказ федералды университеті, Ставрополь, Ресей,

e-mail: [zhanna.nadirova@inbox.ru](mailto:zhanna.nadirova@inbox.ru)

Бұл мақалада су негізіндегі бұрғылау ерітінділердің биологиялық диагностикалау әдістері және олардың токсикологиялық бағалау қарастырылады. Авторлары су негізіндегі бұрғылау ерітінділерінің компоненттерімен ластанған ортаның фитоуыттылығын анықтау бойынша эксперименттік зерттеулер жүргізді. Жұмыста мұнай және газ ұңғымаларын бұрғылау кезінде қолдануға ұсынылатын мақта модификацияланған гудрон негізіндегі бұрғылау ерітінділері зерттелді. Бұрғылау ерітіндісінің уыттылық деңгейіне аралас реагенттер әсер ететіні көрсетілген: NaOH, Na2CO3, карбоксиметилцеллюлоза және оның құрамына кіретін басқа микрокомпоненттер (ұсақталған алюминий шлактары мен сынықтары, алюминий оксиді, полимерлер полиакриламид, полиакрилонитрил). Эксперименттер нәтижесінде бұрғылау ерітіндісінің аралас реагенттерінің пайыздық мөлшерінің мәскеу бұршақ тұқымдарының сынақ дақылының морфологиялық белгілеріне әсері анықталды. Авторлармен таңдалған сынақ дақылдары биотестті салыстырмалы түрде жылдам жүргізуге және жеткілікті нәтижелерге қол жеткізуге мүмкіндік береді. Тәжірибе барысында өнгіштік, өну энергиясы, жердегі тамыр жүйесінің ұзындығы тіркелді. Көшет әдісін бұрғылау процестерінің қалдықтарымен (бұрғылау шламдары мен бұрғылау ерітінділері) ластанған кен орындарындағы топырақтың уыттылығын анықтау үшін жедел диагностика ретінде тиімді қолдануға болатындығы дәлелденді.

**Түйін сөздер**: экологиялық қауіпсіздік, биотестілеу, бұрғылау ерітіндісі, өндіріс қалдықтары, сынақ-дақылдары, морфологиялық белгілері, өсудің тежелуі, фитоуыттылық.

**BIOLOGICAL DIAGNOSTICS OF DRILLING FLUIDS USED FOR DRILLING OIL AND GAS WELLS**

**1Zh.K. Nadirova, 1V.P. Bondarenko, 1K.S. Nadirov, 2A.E. Verisokin, 1M.K. Zhantasov**

1M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,

2The North Caucasus Federal University, Stavropol, Russia,

e-mail: zhanna.nadirova@inbox.ru

**Abstract:** The article discusses methods of biological diagnostics of water-based drilling fluids and their toxicological assessment. The authors of the article conducted experimental studies to determine the phytotoxicity of an environment contaminated with components of water-based drilling fluids. The paper investigated drilling fluids based on modified cotton tar (HCM), which are proposed to be used in drilling oil and gas wells. It is shown that the combined reagents NaOH, Na2CO3, carboxymethylcellulose (CMC), and other micro-components (crushed aluminum slag and scrap, aluminum oxide, polyacrylamide polymers, polyacrylonitrile) that make up its composition influence the toxicity level of drilling mud. As a result of the experiments, the influence of the percentage of combined drilling mud reagents on the morphological characteristics of the test culture of Moscow bean seeds was established. The test culture we have chosen allows us to conduct a biotest relatively quickly and obtain fairly accurate and reproducible results. During the experiment, germination, germination energy, and the length of the terrestrial root system were recorded. It has been proven that the seedling method can be effectively used as an express diagnostic for determining the toxicity of soils in fields contaminated with drilling process waste (drilling mud and drilling fluids).

**Key words:** environmental safety, biotesting, drilling mud, production waste, test culture, morphological signs, growth inhibition, phytotoxicity.

**Введение.** Высокий и все более нарастающий рост добычи и переработки нефти в мире приводят к тому, что уровень загрязнения окружающей среды нефтепродуктами и отходами добычи нефти в настоящее время приобретает глобальный характер. Не исключением являются нефтяные и газовые месторождения Республики Казахстан.

Анализ, проведенный авторами в работе [1] по отходам бурения нефтяных скважин свидетельствует об усилении их загрязненности органическими соединениями. Это связано с широким применением для обработки буровых растворов полимерных химических реагентов, стабилизаторов и понизителей водоотдачи.

Буровые растворы, применяемые для бурения нефтяных и газовых скважин, представляют собой сложные полидисперсные композиции (суспензии, эмульсии) переменного состава. Их базовые составы обычно включают морскую (речную) и пресную воду (около 80%), барит (3-15%), бентонит (2-7%), лигносульфонат (0,5-1 %), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), полимеры и другие микрокомпоненты (менее 1-2%) Широкое распространение в практике бурения скважин получили буровые растворы на углеводородной основе в связи с уникальными физико-химическими свойствами и высокой эффективностью. Однако широкому внедрению в практику бурения этих растворов препятствуют экологические проблемы, вызванные их применением [2].

Жидкой основой буровых растворов (до 75-80%) служит либо вода, либо нефтяные углеводороды (сырая нефть, дизельное топливо), либо синтетические продукты. Именно этим, прежде всего, определяется степень фитотоксичности буровых растворов при их контакте с живыми организмами. Наибольшее и повсеместное распространение в современной практике бурения получили буровые растворы на водной основе.

В настоящее время к буровым растворам предъявляются следующие требования: они должны выполнять свои функции в различных условиях бурения скважин (температура, давление), стабильно функционировать при бурении различных скважин (вертикальных, горизонтальных, структурно-направленных) и при этом не причинять вреда окружающей среде.

На основании научно-методических принципов, выявленных в результате проведения комплексных исследований, в лаборатории буровых и тампонажных растворов ЮКУ им. М. Ауэзова разработана технология получения химических реагентов с заданными химическими свойствами на основе местного сырья (каустической и кальцинированной соды, бентопорошка из глин Дарбазинского месторождения, поверхностно-активных веществ) и отходов производства (гудрона хлопкового масла и отходов алюминиевой промышленности) [3]. В таблице 1 представлены базовые компоненты для получения буровых растворов, участвующих в тестировании.

**Таблица 1 - Базовые компоненты для получения буровых растворов**

|  |  |
| --- | --- |
| Компонент | Сертификация |
| Гудрон хлопковый (госсиполовая смола) | ОСТ-18-114-73 |
| Каустическая сода | ГОСТ 2263-79 |
| Кальцинированная сода | ГОСТ5100-85 |
| Алюминиевый лом | протестирован в лаборатории ИРЛИП ЮКУ им. М. Ауэзова |
| Шлам из отходов алюминиевой промышленности | протестирован в лаборатории ИРЛИП ЮКУ им. М. Ауэзова |
| Оксид алюминия | протестирован в лаборатории ИРЛИП ЮКУ им. М. Ауэзова |
| Na-карбоксиметилцеллюлоза | ТУ2231-002-05277563-2000 |
| Полиакрилонитрил | протестирован в лаборатории ИРЛИП ЮКУ им. М. Ауэзова |
| Полиакриламид (ПАА) | протестирован в лаборатории ИРЛИП ЮКУ им. М. Ауэзова |

Результаты исследований, опубликованные нами ранее в работе [4] свидетельствуют о том, что все исследованные типы буровых растворов на основе гудрона хлопкового модифицированного (ГХМ) практически не обладают выраженной острой токсичностью. Величины их по результатам «дафниевого теста» определяют среднюю летальную концентрацию токсиканта с кратностью разбавления тестируемой среды (LC50), при которой за 96 часов гибнет 50 % дафний. LC50 (за 96 ч) лежат в пределах 104-106мг/кг (разбавление 1-100%).

**Материалы и методы.** В модельных экспериментах исследовали малоглинистые буровые растворы на водной основе, компонентный состав которых приведен в таблице 2.

**Таблица 2 - Состав исследуемых буровых растворов**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Буровые растворы | Госсипо-ловая смола, г | NaOH, г/мл | Na2CO3, г | КМЦ,г | Добавки,г | Бентонит 5%+Н2О |
| №1 | 65,24 | 13,04 | 13,04 | 8 | Измельченный алюминиевый шлак 0,64 | Остальное |
| №2 | 65,24 | 13,04 | 13,04 | 8 | Измельченный алюминиевым лом 0,56 | Остальное |
| №3 | 65,24 | 13,04 | 13,04 | 8 | Окись алюминия 0,64 | Остальное |
| №4 | 100 | /300 10% | - | - | Полиакриламид | Остальное |
| №5 | 65,24 | /300 10% | - | - | Полиакрилонитрил | Остальное |

Буровые растворы готовили роспуском бентонитовой глины в дистиллированной воде, после чего в раствор добавляли требуемое количество реагентов. Образцы растворов на основе ГХМ представлены на рисунке 1.

Применение ГХМ обосновано тем, что в его состав входит госсипол, который является антимикробным препаратом, обладает широким спектром действия и высокой активностью, при низких концентрациях не вызывает коррозии, является безопасным для человека и окружающей среды, не оказывает отрицательного влияния на технологические свойства бурового раствора, имеет доступную сырьевую базу и низкую стоимость [4,5]. Оценку токсичности рецептур буровых растворов проводили по методикам [6].



**Рис. 1 - Образцы растворов на основе модифицированного хлопкового гудрона**

Токсичность буровых растворов оценивали с помощью приемов фитотестирования, непосредственно после залива тест-культуры буровым раствором [7,8]. Метод фиотестирования основан на влиянии буровых растворов на скорость прорастания тест - культур. В качестве тест - культуры были выбраны семена фасоли сорта "Московская". Семена фасоли высеивали в вегетативные сосуды, заполненные вермикулитом. В каждый сосуд высеивалось по пять семян. В качестве земельного покрова использовали вермикулит. Применение вермикулита обосновано его способностью обеспечивать равномерную аэрацию семян, а также противостоять процессам гниения и разложения микроорганизмов. В ходе эксперимента фиксировались всхожесть, энергия прорастания, длина наземной корневой системы [9-11].

Для обеспечения чистоты эксперимента все горшочки с семенами фасоли находились в одинаковых условиях (количество света, тепла и т.д.). Опыты проводили на световых стелажах при поддержании постоянной влажности воздуха 40-45%, при температуре 23-25о С. Семена фасоли заливали буровыми растворами и в течение 14 дней велись наблюдения за проростками по следующим показателям: длина стебля; ширина стебля; общая длина; длина листьев; ширина листьев; количество проросших стеблей; количество листьев; вес общий; вес измеряемого стебля.

Для объективности анализа буровые растворы заливали в четыре емкости и определяли среднее значения проростков тест-культур. Сравнение параметров проводили с образцом, залитым отстоянной водой. После пророста всех семян, была проведена разгерметизация и измерение проросших семян по параметрам указанным выше.

**Результаты и обсуждение.** В результате проведенного фитотестирования были получены следующие морфометрические данные, представленные в таблице 3 и на рисунке 2. Разницу показателей до 10% по сравнению с контрольным раствором из отстоянной воды не принимали во внимание и раствор считали экологически чистым, разница в 10–30% указывала на слабую токсичность, от 30 до 50% - на среднюю степень, а выше 50% – на высокую степень фитотоксичности раствора. Растворы №4 и №5 способствовали проявлению среднего уровня токсичности, это скорее всего связано с метаболическими процессами под влиянием поверхностно-активных веществ (полиакриламида и полиакрилонитрила). Статистическая обработка данных, представленных в таблице 3, показывает положительное действие растворов, содержащих полиакриламид и полиакрилонитрил на метрические показатели проростков семян фасоли при сравнении с контрольным вариантами раствора.

**Таблица 3 - Результаты морфометрического эксперимента**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметры | Контроль на водной основе | Раствор  №1 | Раствор №2 | Раствор №3 | Раствор  №4 | Раствор  №5 |
| Длина стебля, см | 14,3 | 8,4 | 8,6 | 5,4 | 11,6 | 12,1 |
| Длина корня, см | 15,2 | 14,1 | 12,1 | 11 | 17,8 | 13,3 |
| Общая длина, см | 27,3 | 20,1 | 20,7 | 15,9 | 27 | 25,5 |
| Количество листьев, шт | 2 | 3 | 2 | - | 3,2 | 2 |
| Длина листьев, см | 3,72 | 1,6 | 1,2 | - | 2,2 | 2,4 |
| Ширина листьев, см | 3,42 | 1,5 | 1,6 | - | 2,6 | 2,6 |
| Количество стеблей, шт | 5 | 4 | 2 | 3 | 4 | 4 |
| Общий вес, г | 13,8 | 9,8 | 6,1 | 8,1 | 10 | 11 |

Наибольшее угнетение роста тест-культуры наблюдалось в образцах с буровыми растворами № 1, 2, 3.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| D:\документы\Эльдар\магистратура доки\эксперемент\эксперемент\IMG_20181204_143627.jpg  Образец, проросший на отстоянной воде | D:\документы\Эльдар\магистратура доки\эксперемент\эксперемент\IMG_20181204_133148.jpgОбразец, проросший на растворе №1 | D:\документы\Эльдар\магистратура доки\эксперемент\эксперемент\IMG_20181204_125030.jpg  Образец, проросший на растворе №2 |
| D:\документы\Эльдар\магистратура доки\эксперемент\эксперемент\IMG_20181204_144631.jpg | D:\документы\Эльдар\магистратура доки\эксперемент\эксперемент\IMG_20181204_152033.jpg | D:\документы\Эльдар\магистратура доки\эксперемент\эксперемент\IMG_20181204_141622.jpg |
| Образец, проросший на растворе №3 | Образец, проросший на растворе №4. | Образец, проросший на растворе № 5 |

**Рис. 2 - Результаты фитототестирования буровых растворов**

Результаты фитотестирования не выявили острого токсического действия на рост тест-культуру. Для наглядности представления результатов исследования была построена гистограмма, приведенная на рисунке 3.

**Рис. 3 - Влияние буровых раствор на параметры роста тест-культуры**

Далее нами было определено влияние pН буровых растворов на развитие роста фасоли. Изменение длины проростков в зависимости от рН приведено на рисунке 4.

**Рис. 4 - Влияние рН раствора на длину корня фасоли**

Как показывают данные рисунка состояние проростков оказывается лучшим в варианте с рН=11,34 и 11,95.

**Выводы.** Анализируя приведенные результаты исследований можно заключить, что все исследованные нами буровые растворы оказывают умеренное токсическое влияние на проростки тест - культур, за исключением раствора, содержащего окись алюминия, что доказывает необходимость сокращения его использования в буровых растворах в целях сохранения здоровой окружающей среды.

На основании анализа морфометрических исследований проростков фасоли мы получили результаты не всегда совпадающие с широко распространенным мнением, что нейтральная среда с рН=7,0 оказывает благоприятное влияние на длину проростков. В наших экспериментах состояние проростков оказывается лучшим в варианте с рН=11,34 и 11,95 (растворы, содержащие полиакриламид и полиакрилонитрил).

Предложенная методика фитотестирования буровых растворов является незаменимым инструментом для решения экологических проблем в бурении нефтяных и газовых скважин.

***Финансирование:*** *Данные исследования были выполнены при поддержке Комитета науки МНВО РК проекта AP26195345*.

**Литература**

1. Кудайкулова Г.А. Экологизация процесса промывки скважин//Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан. -2010.- № 6. - С.22-32.

2. Нуцкова М.В., Рудяева Е.Ю. Обоснование и разработка технико-технологических решений для повышения эффективности бурения скважин в условиях поглощения промывочной жидкости//Недропользование.- 2018.-Т.17(2). - C.104 -114.

DOI 10.15593/2224-9923/2018.2.1

3. Бондаренко В.П., Надиров К.С., Бимбетова Г.Ж. Использование модифицированного гудрона хлопкового масла для приготовления буровых растворов// Нефть и газ.-2016.- № 5 (96). - С. 45-56.

4. A.R. Ismail, N.M. Mohd, N.F. Basir, J.O. Oseh, I. Ismail, S.O. Blkoor. Improvement of rheological and filtration characteristics of water-based drilling fluids using naturally derived henna leaf and hibiscus leaf extracts // J. Pet. Explor. Prod. Technol. - 2020. - Vol.10. -P.3541-3556. DOI 10.1007/s13202-020-01007-y

5. Bondarenko V.P., Golubev V.G., Zhantasov M.K., Sadyrbayeva A.S., Nadirova Zh.K., Ainabekov N.B. Investigation of anti-corrosion propertiesof environmentally safe additives to drilling solutions based on tar of cotton oil// Chimica Oggi - Chemistry Today- 2017.-Vol. 35(6).-

P.31-35.

6. Другов Ю.С., Родин А.А. Мониторинг органических загрязнений природной среды: 500 методик: практ. руководство. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 893 с. ISBN 978-5-94774-761- 4.

7. Васильев А.В. 1 , Заболотских В.В., Тупицына О.В., Штеренберг А.М. Экологический мониторинг токсического загрязнения почвы//Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело».- 2012.- № 4 - С.242-249.

8. Биоиндикация и биотестирование в пресноводных экосистемах: учебное пособие для высших учебных заведений. – СПб.: РГГМУ, 2019. - 140 с. ISBN 978-5-86813-491-3

9. Биотестирование. Биологические методы определения токсичности водной среды: метод. указания / Е.В. Рябухина, С.Л. Зарубин. Ярославль:ЯРГУ,2006. – 64 с. <http://www.lib.uniyar.ac.ru/edocs/iuni/20220301.pdf>

10. Дмитриев А.И. Биоиндикация. Н. Новгород, 1996. - 33 с. ISBN 5-85152-046-9

11. Заболотских В.В., Васильев А.В., Танких С.Н. Экспресс-диагностика токсичности почв, загрязнённых нефтепродуктами. Известия Самарского научного центра Российской академии наук.-2012.- Т.14 №1(3) - С. 58-64.

**Referenses**

1. Kudajkulova G.A. Jekologizacija processa promyvki skvazhin//Vestnik Nacional'noj akademii nauk Respubliki Kazahstan. -2010.- № 6. - S.22-32. [in Russian]

2. Nuckova M.V., Rudjaeva E.Ju. Obosnovanie i razrabotka tehniko-tehnologicheskih reshenij dlja povyshenija jeffektivnosti burenija skvazhin v uslovijah pogloshhenija promyvochnoj zhidkosti // Nedropol'zovanie.- 2018.-T. 17 (2). - C. 104 - 114. [in Russian]

3. Bondarenko V.P., Nadirov K.S., Bimbetova G.Zh. Ispol'zovanie modificirovannogo gudrona hlopkovogo masla dlja prigotovlenija burovyh rastvorov// Neft' i gaz.-2016.- № 5 (96). - S. 45-56. [in Russian]

4. Nuckova M.V., Rudjaeva E.Ju. Obosnovanie i razrabotka tehniko-tehnologicheskih reshenij dlja povyshenija jeffektivnosti burenija skvazhin v uslovijah pogloshhenija promyvochnoj zhidkosti // Nedropol'zovanie. - 2018. -T. 17(2). - C. 104 -114. [in Russian]

5. A.R. Ismail, N.M. Mohd, N.F. Basir, J.O. Oseh, I. Ismail, S.O. Blkoor. Improvement of rheological and filtration characteristics of water-based drilling fluids using naturally derived henna leaf and hibiscus leaf extracts // J. Pet. Explor. Prod. Technol. - 2020. - Vol.10. -P.3541-3556. DOI 10.1007/s13202-020-01007-y

6. Bondarenko V.P., Golubev V.G., Zhantasov M.K., Sadyrbayeva A.S., Nadirova Zh.K., Ainabekov N.B. Investigation of anti-corrosion propertiesof environmentally safe additives to drilling solutions based on tar of cotton oil// Chimica Oggi - Chemistry Today- 2017.-Vol. 35(6).-

P.31-35.

7. Drugov Ju.S., Rodin A.A. Monitoring organicheskih zagrjaznenij prirodnoj sredy: 500 metodik: prakt. rukovodstvo. M.: BINOM. Laboratorija znanij, 2009. - 893 s. ISBN 978-5-94774-761- 4. [in Russian]

8. Vasil'ev A.V. 1 , Zabolotskih V.V., Tupicyna O.V., Shterenberg A.M. Jekologicheskij monitoring toksicheskogo zagrjaznenija pochvy//Jelektronnyj nauchnyj zhurnal «Neftegazovoe delo».- 2012.- № 4 - S.242-249. [in Russian]

9. Bioindikacija i biotestirovanie v presnovodnyh jekosistemah: uchebnoe posobie dlja vysshih uchebnyh zavedenij. - SPb.: RGGMU, 2019. - 140 s. ISBN 978-5-86813-491-3. [in Russian]

10. Biotestirovanie. Biologicheskie metody opredelenija toksichnosti vodnoj sredy: metod. ukazanija / E.V. Rjabuhina, S.L. Zarubin. Jaroslavl':JaRGU,2006.- 64 s.

http://www.lib.uniyar.ac.ru/edocs/iuni/20220301.pdf. [in Russian]

11. Dmitriev A.I. Bioindikacija. N. Novgorod, 1996. - 33 s. ISBN 5-85152-046-9. [in Russian]

12. Zabolotskih V.V., Vasil'ev A.V., Tankih S.N. Jekspress-diagnostika toksichnosti pochv, zagrjaznjonnyh nefteproduktami. Izvestija Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk.-2012.- T.14 №1(3) - S. 58-64. [in Russian]

***Сведения об авторах***

Надирова Ж.К. **-** кандидат технических наук, ассоциированный профессор, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, e-mail: [zhanna.nadirova@inbox.ru](mailto:zhanna.nadirova@inbox.ru);

Бондаренко В.П.**-**кандидат технических наук, доцент, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, e-mail: [vbond2011@mail.ru](mailto:vbond2011@mail.ru);

Надиров К.С. - доктор технических наук, профессор, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, e-mail: [nadirovkazim@mail.ru](mailto:nadirovkazim@mail.ru);

Верисокин А.Е. - кандидат технических наук, доцент, Северо-Кавказский федеральный университет, Россия, Ставрополь, [verisokin.aleksandr@mail.ru](mailto:verisokin.aleksandr@mail.ru);

Жантасов М.К. - кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой, Южно-Казахстанский университет им. М.Ауэзова, Шымкент, Казахстан, e-mail:[manapjan\_80@mail.ru](mailto:manapjan_80@mail.ru).

***Information about the authors***

Nadirova Zh.K. - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, M. Auezov South Kazakhstan University, [zhanna.nadirova@inbox.ru](mailto:zhanna.nadirova@inbox.ru);

Bondarenko V.P. - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, e-mail: [vbond2011@mail.ru](mailto:vbond2011@mail.ru);

Nadirov K.S.- Doctor of Technical Sciences, Professor, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, e-mail: [nadirovkazim@mail.ru](mailto:nadirovkazim@mail.ru);

Verisokin A.E. - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, North Caucasus Federal University, Russia, Stavropol, [verisokin.aleksandr@mail.ru](mailto:verisokin.aleksandr@mail.ru);

Zhantasov M.K. - Candidate of Technical Sciences, Professor, Head of the Department. M.Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, e-mail: [manapjan\_80@mail.ru](mailto:manapjan_80@mail.ru).

МРНТИ 52.47.33

**АМИНҚЫШҚЫЛДАРЫН ГАЗ ГИДРАТТАРЫНЫҢ КЕН ОРЫНДАРЫ ҮШІН ИНГИБИТОРЛАР РЕТІНДЕ ЗЕРТТЕУ**

**1Д.Т.Бегалиев**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0009-0007-6746-5522)**, 1Н.М.Жумагалиева**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0009-0004-6199-0201)**, 1Р.И.Джусупкалиева**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0001-8916-0008)**, 2Р.У.Баямирова**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0003-1588-3144)**,**

**1А.Б.Кыдрашов**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0002-1404-1589)**, 1Ж.Т.Ержанова**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0002-9853-8022)**, 3Ш.Х.Султанов**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0003-3481-9519)

*1«Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті» КеАҚ Орал, Қазақстан,*

*2«Ш. Есенов атындағы Каспий мемлекеттік технология және инжиниринг университеті» КеАҚ, Ақтау, Қазақстан,*

*3Уфа Мемлекеттік Мұнай Техникалық Университеті,Уфа, Ресей*

Корреспондент-автор: [dastan.begaliyev@wkau.kz](mailto:dastan.begaliyev@wkau.kz); [a.kydrashov@mail.ru](mailto:a.kydrashov@mail.ru)

Газ гидратының түзілуі мен ыдырау процестерін түбегейлі түсіну көптеген энергетикалық және экологиялық салаларда өте маңызды және мұнай-газ саласы үшін ағынды қамтамасыз етуде ерекше маңызға ие. Бұл салалар газ гидраттарын қолданудың негізін құрайды, олар кеңінен зерттелгенімен, әлі де өсіп келе жатқан зерттеу салалары ретінде дамып келеді. Бұл зерттеу экологиялық таза аминқышқылдарының, атап айтқанда аланин, гистидин, фенилаланин және лизиннің метан-пропан газ гидраттарының түзілу кинетикасына әсерін зерттейді (96% метан және 4% пропан). Сонымен қатар, зерттеу әртүрлі ағын режимдерінің гидраттардың түзілу процесіне қалай әсер ететінін тексереді. Атап айтқанда, көлбеу жүзді турбиналар (жоғары ағын) (PBTU) және Раштон турбиналары (радиалды ағын) (RT) екі түрлі ағынды қамтамасыз етеді. Тәжірибе нәтижелері лизин мен аланиннің кинетикалық стимуляторлар ретінде әрекет ету арқылы гидраттардың өсуін тездететінін көрсетеді, ал гистидин мен фенилаланин керісінше гидраттардың түзілуін тежейтін (ингибиторлық әсер) әсерлерін көрсетеді. Онымен қоса, радиалды ағын жағдайында индукция уақытының қысқаруына және аралас ағынмен салыстырғанда гидраттардың газ бен сұйықтықтың өзара әрекеттесуінің жақсаруына байланысты түзілу жылдамдығының жоғарылауына ықпал ететіні анықталды.

**Түйін сөздер:** газ гидраттары, амин қышқылдары, аланин, фенилаланин, лизин, гистидин, метан мен пропан қоспасы, ингибитор, тежелу кинетикасы.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНОКИСЛОТ КАК ИНГИБИТОРОВ ДЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ**

**1Д.Т.Бегалиев, 1Н.М. Жумагалиева, 1Р.И.Джусупкалиева, 2Р.У.Баямирова,**

**1А.Б.Кыдрашов, 1Ж.Т.Ержанова, 3Ш.Х.Султанов**

*1НАО «Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана», Уральск, Казахстан,*

*2НАО «Каспийский университет технологии и инжиниринга им. Ш.Есенова»,Актау, Казахстан,*

*3**Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет,Уфа, Россия,*

e-mail:[dastan.begaliyev@wkau.kz](mailto:dastan.begaliyev@wkau.kz); [a.kydrashov@mail.ru](mailto:a.kydrashov@mail.ru)

Понимание процессов образования и разложения газогидрата имеет важное значение в различных областях энергетики и экологии. Особую роль оно играет для нефтегазовой промышленности. Газовые гидраты являются ключевым элементом в этих областях и продолжают привлекать внимание как перспективные объекты исследований. В данном исследовании рассматривается влияние экологически безопасных аминокислот - аланина, гистидина, фенилаланина и лизина на процессы образования газогидратов метана и пропана (96% метана и 4% пропана). Кроме того исследование изучает влияние различных режимов потока на процесс образования гидратов. Особенно турбины с наклонным лезвием (восходящий поток) (PBTU) и турбины Раштона (радиальный поток) (RT), которые обеспечивают два различных потока. Результаты эксперимента показывают ускорение роста гидратов при использовании лизина и аланина как кинетических стимуляторов. Напротив, гистидин и фенилаланин демонстрируют ингибирующие эффекты на формирование гидратов. Также отмечено, что радиальный поток способствует сокращению времени индукции и увеличению его продолжительности. скорость образования гидратов увеличивается из-за улучшения взаимодействия между газом и жидкостью по сравнению с потоком, содержащим оба компонента.

**Ключевые слова:** uазовые гидраты, аминокислоты, аланин, фенилаланин, лизин, гистидин, смесь метана и пропана, ингибитор, кинетика ингибирования.

**EXAMINATION OF AMINO ACIDS AS INHIBITORS FOR GAS HYDRATE RESERVOIRS**

**1D.T.Begaliyev, 1N.M Zhumagaliyeva, 1R.I.Jussupkaliyeva, 2R.U.Bayamirova,**

**1A.B.Kydrashov, 1Zh.T.Yerzhanova, 3Sh.Kh.Sultanov**

*1NJSC “West Kazakhstan Agrarian and Technical University named after Zhangir khan”,Uralsk, Kazakhstan,*

*2NJSC “Caspian State University of Technologies and Engineering named after S.Yessenov”, Aktau, Kazakhstan,*

*3Ufa State Petroleum Technical University,Ufa, Russia,*

e-mail:[dastan.begaliyev@wkau.kz](mailto:dastan.begaliyev@wkau.kz); [a.kydrashov@mail.ru](mailto:a.kydrashov@mail.ru)

Understanding how gas hydrates are formed and break down is crucial for many fields and especially necessary for flow assurance in oil and gas transportation. Because of these areas, gas hydrates are now developed for various uses, even though much research is still underway. This work explores how alanine, histidine, phenylalanine and lysine impact the formation of methane–propane (96% methane and 4% propane) gas hydrate. The study looks into how changes in flow regimes play a role in creating gas hydrates. The two kinds of turbines, pitched blade turbines (PBTU) and Rushton turbines (RT), offer different types of flow. The results of experiments demonstrate that lysine and alanine speed up hydrate development, as they help to promote the process, whereas histidine and phenylalanine have an opposite effect and retard hydrate growth. It was also revealed that with radial flow, hydrates are generated more rapidly since the contact between gases and liquids is greater compared to mixed flow.

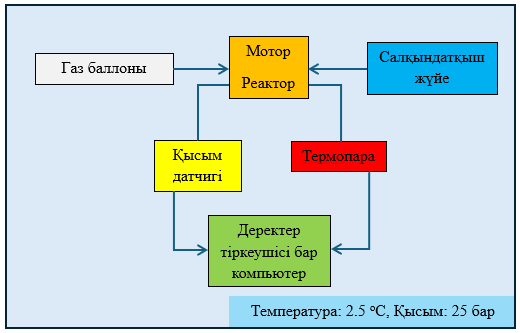
**Keywords:** gas hydrates, amino acids, alanine, phenylalanine, lysine, histidine, methane-propane mixture, inhibitor, inhibition kinetics.

**Кіріспе.** Газ гидраттары-жоғары қысым мен төмен температура жағдайында газ бен судан түзілетін кристалды қосылыстар. Олардың құрылымы қонақ молекуласының мөлшеріне байланысты өзгереді, әдетте sI, sII немесе sH торларын құрайды [1-3]. Газ гидраттары энергияны сақтау және басқа да жаңа қосымшалар үшін перспективалы болғанымен, олар құбырларды бұғаттау қабілетіне байланысты мұнай-газ өнеркәсібі үшін үлкен проблемалар туғызады. Нәтижесінде гидраттардың пайда болуын болдырмау маңызды қызмет саласына айналды [4-7].

Әдетте жоғары концентрацияда гидраттардың түзілуін тежеу үшін спирттер, тұздар және гликольдер сияқты термодинамикалық гидратация ингибиторлары қолданылды. Жақында төмен концентрациядағы тиімділігіне байланысты төмен дозалы гидратация ингибиторлары (IGND), соның ішінде кинетикалық гидратация ингибиторлары (КИГ) және анти-агломеранттар (AA) назар аудартты. КИГ арасында аминқышқылдары биологиялық ыдырау қабілетіне және қоршаған ортаға әсерінің төмендігіне байланысты көбірек қызығушылық тудырады [8-10].

Алдыңғы зерттеулер метан гидраты немесе көмірқышқыл газы жүйелеріндегі аминқышқылдарының рөлін зерттегенімен, олардың аралас метан-пропан жүйелеріндегі мінез-құлқы шектеулі зерттеулерде бағаланды. Бұл зерттеу төрт аминқышқылдарының - аланин, гистидин, фенилаланин және лизиннің – метан-пропан қоспасында гидраттардың түзілуіне турбиналардың екі түрін қолдана отырып кинетикалық әсерін зерттейді (96:4): көлбеу жүзді турбиналар (жоғары ағын) (PBTU) және Раштон турбиналары (радиалды ағын) (RT). Зерттеудің мақсаты-олардың ингибиторлық немесе ынталандырушы әсерін анықтау [10-14].

**Материалдар мен әдістер.** Ішкі көлемі 1.56 литр болатын үздіксіз араластырғыш реактор (CSTR) метан мен пропан гидраттарының түзілуін арттыру әлеуетін зерттеу үшін тапсырыс бойынша жасалған. Реакторды орнату схемасы 1 суретте көрсетілген.



**1- сурет. Реакторды орнату схемасы**

Гидратация эксперименттері метан (96%) және пропан (4%) газ қоспасын алдын ала жүктелген тазартылған суы бар реакторға айдау, белгілі бір жұмыс жағдайларын (t = 2.5 °C, P = 25 бар) сақтау және жұмыс дөңгелегінің айналуын бастау арқылы жүргізілді. Реактор мен дөңгелектің өлшемдері 1-кестеде келтірілген.

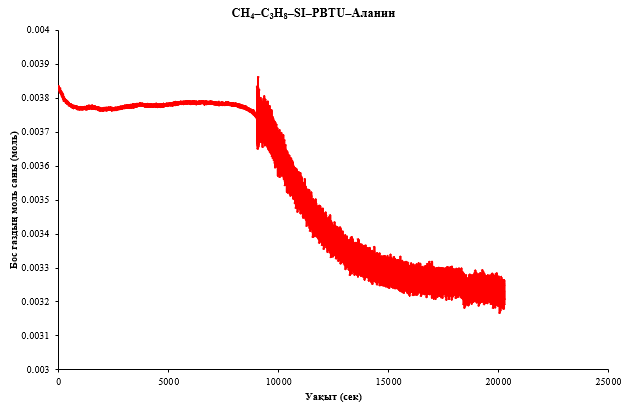
**1-кесте. Мөлдір реактордың бір жұмыс дөңгелегі эксперименттері кезінде араластырғыш элементтердің өлшемдері мен орналасуы**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Таңба** | **Сипаттама** | **Ұзындығы (см)** |
| T | Реактордың ішкі диаметрі | 8.0 |
| D | Дөңгелектің диаметрі | 4.0 |
| H | Мөлдір реактордың биіктігі | 30.0 |
| Hg | Дөңгелектің қалыңдығы | 0.2 |
| C | Дөңгелектің реактордың түбінен қашықтығы | 5.0 |

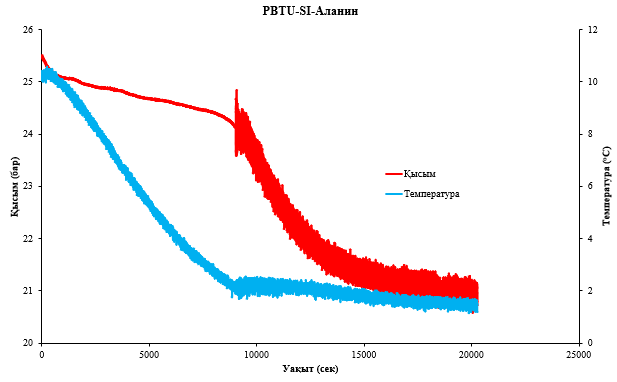
Газ қоспасы тат баспайтын болаттан жасалған қабылдау түтігі арқылы 0.4 литр тазартылған суы бар реакторға енгізілді. Бұл көлемде сұйықтықтың биіктігі реактордың ішкі диаметріне сәйкес келді (8 см). Бастапқыда тоңазытқыштағы температура 10 °C деңгейінде сақталды және газ берілгеннен кейін біртіндеп -5 °C дейін төмендеді, бұл реактордағы температураның белгіленген 2.5 °C-қа жетуіне мүмкіндік берді. Содан кейін араластыру болмаған кезде гидраттардың өздігінен пайда болуын болдырмау үшін суық бөлмедегі температура -5-тен 0 °C-қа дейін көтерілді.

Әрбір эксперимент индукциядан кейін үш сағатқа созылды, бұл гидраттың бастапқы пайда болуын көрсетеді. Бұл сынақтардың мақсаты таңдалған аминқышқылдарының қатысуымен дөңгелектердің әртүрлі түрлері мен бөлімдердің орналасуы гидратация кинетикасына қалай әсер ететінін талдау болды. Қолданылған турбиналардың арасында Раштон турбинасы (радиалды ағын) және жоғары конфигурациядағы көлбеу жүзді турбина (аралас ағын) (PBTU) болды.

Гидратация түзілу кинетикасын бағалау үшін қысым мен температура деректерін кинетикалық профильдерге түрлендіру үшін деректерді өңдеу әдісі қолданылды. Нақты газдың күй теңдеуін ( 𝑃 𝑉 = 𝑧 𝑛 𝑅 𝑇 ) қолдана отырып, уақыт өте келе реактордағы реакцияға түспеген газдың молярлық мөлшері анықталды. Газдың сығылу коэффициенті (Z) fortran бағдарламасымен жүзеге асырылған Ли–Кеслер әдісі (1975) арқылы есептелді. CH4–C3H8–SI–PBTU–Аланин жүйесі үшін уақыт бойынша газды тұтынудың тән мысалы 2 суретте көрсетілген. 3 суретте дәл сол жүйе үшін қысым мен температураның өзгеруін көрсететін жүйе ұсынылған.



**2- сурет. T = 2.5 °C және P = 25 барда айналуды бастау үшін CH4-C3H8-SI-PBTU-аланин экспериментіндегі бос газ мольдерінің санының өзгеруі**



**3 -сурет. T = 2.5 °C және P = 25 барда айналуды бастау үшін CH4-C3H8-SI-PBTU-аланин экспериментіндегі қысым мен температураның өзгеруі**

4 суретте тек гидраттың өсу фазасы көрсетілген және бос газ мольдерінің азаюын сипаттау үшін үшінші ретті көпмүше таңдалды:

(1)

мұндағы n-бос газдың моль саны (моль), ал t-уақыт (сек).

Бұл теңдеудің дифференциациясы гидраттың түзілу жылдамдығын береді:

(2)

мұндағы, dn/dt – газ шығыны (моль/сек), t-уақыт (сек).

Белгілі бір уақыт аралығында (1, 500, 1000 және 1500 секунд) газ ағынының жылдамдығы есептеліп, CH4-C3H8-SI-PBTU-Аланинмен жасалған тәжірибе нәтижелері 2 кестеде көрсетілді.

**2 - кесте. CH4-C3H8-SI-PBTU-Аланин үшін газ ағынының жылдамдығы**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Уақыт (сек) | 1 | 500 | 1000 | 1500 |
| Газ шығыны (моль/сек) | -1.78×10-7 | -1.59×10-7 | -1.40×10-7 | -1.22×10-7 |

A red line graph with numbers

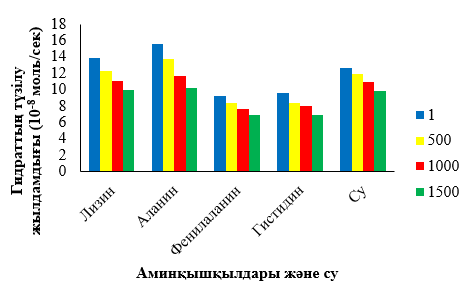
AI-generated content may be incorrect.

**4 - сурет. Аланин үшін гидраттың өсу фазасы: T = 2.5 °C және P = 25 бар**

**Нәтижелер мен талқылау**.Гидрат алғаш түзіліп басталғаннан кейін таңдалған төрт уақыт нүктесінде гидраттың түзілу жылдамдығын бағалау үшін бос газ мольдерінің азаюы бақыланды - 1 сек, 500 сек, 1000 сек және 1500 сек. 5, 6-суреттерде турбиналардың екі түрі үшін осы жылдамдықтар көрсетілген. Осы сыналған жүйелердің ішінде лизиннің қосылуы сәйкесінше PBTU және RT үшін 13.9 × 10-8 моль/сек және 14.4 × 10-8 моль/сек жететін жоғары гидратация жылдамдығына әкелді. Лизиннің тиімділігін оның ұзағырақ полярлы емес бүйірлік тізбегі түсіндіруі мүмкін, ол метил топтарын гидрат құрылымына біріктіру арқылы гидрат торын тұрақтандыруы мүмкін [14-16].

Аланин, қарапайым құрылымы бар тағы бір полярлы емес амин қышқылы, гидраттардың түзілуін ынталандыруда лизиннен кейін тікелей жүреді. Оның жылдамдығы сәйкесінше PBTU және RT турбиналары үшін 15.6 × 10-8 моль/сек және 16.2 × 10-8 моль/сек болды. Бір қызығы, аланин біздің жүйеде гидраттардың түзілуіне ынталандырушы әсер көрсеткенімен, алдыңғы зерттеулер оның CO₂ гидраттары үшін ингибиторлық сипатын көрсетті [17].

Гистидин гидратацияның айтарлықтай төмен жылдамдығында айқын тежегіш әсерін көрсетті: PBTU және RT үшін сәйкесінше 9.54 × 10-8 моль/сек және 9.74 × 10-8 моль/сек болды. Зарядталған полярлы амин қышқылы ретінде гистидин гидрат кристалдарының бетімен Вандерваальс немесе электростатикалық күштер арқылы әрекеттесіп, кристалдардың пайда болуына да, одан кейінгі өсуіне де кедергі келтіруі мүмкін. Бұл деректер CO₂ гидрат жүйелеріндегі гистидиннің белгілі тежегіш қасиеттеріне сәйкес келеді [18].



**5 - сурет. T = 2.5 °C және P = 25 бар жағдайында айналуды бастау үшін 1, 500, 1000 және 1500 секунд өткенде, таза су мен төрт түрлі аминқышқылдарының қатысуымен PBTU турбинасында жүретін гидратация жылдамдығы**

Фенилаланин барлық сыналған аминқышқылдарының ең төменгі көрсеткіштерін көрсетті: PBTU және RT үшін сәйкесінше 9.24 × 10-8 моль/сек және 9.36 × 10-8 моль/сек болды. Оның гидрофобты хош иісті бүйірлік тізбегі газ молекулаларының айналасындағы судың құрылымына кедергі келтіруі мүмкін, осылайша гидрат жасушаларының түзілуін бұзады [19,20].

Гидродинамикалық тұрғыдан алғанда, 5 және 6-суреттерді талдау радиалды ағындық жүйелер аралас ағындық жүйелерге қарағанда жоғары гидратация жылдамдығын қамтамасыз ететінін көрсетеді. Бұл газ бен сұйықтықтың өзара әрекеттесуінің жақсарғанын және радиалды ағын жағдайында масса тасымалына төзімділіктің төмендегенін көрсетеді, бұл араластыру тиімділігінің жоғарылауына әкеледі. Барлық эксперименттер осьтік ағынды күшейту және орталық құйынның пайда болуын тежеу үшін толығымен қорғалған реактор конфигурацияларын қолданды. Сонымен қатар, гидраттың пайда болуының басталуы жүйенің температурасының шамалы жоғарылауымен қатар жүретіні байқалды, бұл газ гидратының түзілу реакциясының экзотермиялық сипатымен түсіндіріледі.

A graph of different colored bars

AI-generated content may be incorrect.

**6 - сурет. T = 2.5 °C және P = 25 бар жағдайында айналуды бастау үшін 1, 500, 1000 және 1500 секунд өткенде, таза су мен төрт түрлі аминқышқылдарының қатысуымен RT турбинасында жүретін гидратация жылдамдығы**

**Қорытынды.** Осы зерттеу сыналған аминқышқылдарының ішінде лизин мен аланин тиімді кинетикалық стимуляторлар ретінде әрекет ете отырып, метан (96%) және пропан (4%) гидраттарының түзілу жылдамдығын айтарлықтай арттыратынын көрсетеді. Ал гистидин мен фенилаланин керісінше ингибиторлық әсерге ие, соның ішінде фенилаланин барлық ағын конфигурацияларында гидратацияның ең төмен жылдамдығына әкеледі. Ағынның түріне байланысты, радиалды ағындық жұмыс дөңгелегі жүйесі гидраттың түзілу жылдамдығы бойынша да, жеткізу уақытының қысқаруы бойынша да аралас ағындық жүйелерден асып түседі, бұл газ бен сұйықтықтың тамаша байланысын және жақсартылған араластыру динамикасын көрсетеді.

Аталмыш аминқышқылдар ішінде аланин ең тиімді стимулятор болып шықты, екі импеллерлік жүйеде де (PBTU және RT) ең жоғары түзілу көрсеткіштеріне қол жеткізді, ал фенилаланин бірдей жағдайларда ең төменгі көрсеткіштерді көрсетті. Бұл бақылаулар аминқышқылдарының бүйірлік тізбектерінің молекулалық құрылымы мен қасиеттері гидрат кинетикасын модуляциялауда маңызды рөл атқаратынын растайды.

Аминқышқылдарының пайдалану сипаттамаларынан басқа, әдеттегі термодинамикалық гидратация ингибиторларына (THIs) қарағанда бірқатар артықшылықтары бар. Олардың қоршаған ортаға төмен әсері және биологиялық ыдырау қабілеті оларды экожүйені сақтау маңызды қайраңда қолдануға қолайлы етеді. Сонымен қатар, ұшпайтын табиғатының арқасында аминқышқылдары қалпына келтіру процесінде шығындарға аз ұшырайды, бұл олардың ұзақ мерзімді тиімділігін арттырады.

Сонымен қатар, аминқышқылдарының құрылымдық ұқсастығы механикалық зерттеулер үшін құнды негіз береді. Функционалды топтарды өзгерту арқылы молекулалық деңгейде тежелу процесі туралы тереңірек түсінік алуға болады, бұл ылғалданумен күресудің тиімдірек және экологиялық таза стратегияларын жасауға мүмкіндік береді.

***Алғыс.*** *Мен доктор Сотириос Лонгиносқа өзінің құнды басшылығы, қолдауы және зерттеу барысында пайдалы ұсыныстары үшін шын жүректен алғысымды білдіргім келеді.*

**Әдебиеттер**

1. Bhattacharjee G. and Linga P. Amino acids as kinetic promoters for gas hydrate applications: A mini review // Energy & Fuels. – 2021. – Vol. 35(9). – P. 7553-7571. DOI 10.1021/acs.energyfuels.1c00502.

2. Longinos S.N. and Parlaktuna M. Kinetic study of the effect of amino acids on methane (95%)—propane (5%) hydrate formation // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2021. – Vol. 133(2). – P. 753-763. DOI 10.1007/s11144-021-02023-7.

3. Longinos S.N. and Parlaktuna M. Are the amino acids inhibitors or promoters on methane (95%)–propane (5%) hydrate formation? // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2021. – Vol. 132(2). – P. 795-809. DOI 10.1007/s11144-021-01959-0.

4. Roosta H., Dashti A., Mazloumi S.H. and Varaminian F. The dual effect of amino acids on the nucleation and growth rate of gas hydrate in ethane+ water, methane+ propane+ water and methane+ THF+ water systems // Fuel. – 2018. – Vol. 212. – P. 151-161. DOI 10.1016/j.fuel.2017.10.027.

5. Jiang Z., Yang C., Jiang W., Liu Z., Zhou L., Li F. and Zhang X. The Influence of Different Types of Amino Acids on the Formation Kinetics of Methane Hydrate // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2024. – Vol. 63(33). – P. 14611-14621. DOI 10.1021/acs.iecr.4c01898.

6. Chaovarin C., Yodpetch V., Inkong K., Veluswamy H.P., Kulprathipanja S., Linga P. and Rangsunvigit P. Improvement of methane hydrate formation using biofriendly amino acids for natural gas storage applications: Kinetic and morphology insights // Energy & Fuels. – 2022. – Vol. 36(20). – P. 12826-12841. DOI 10.1021/acs.energyfuels.2c02780.

7. Longinos S.N., Longinou D.D., Parlaktuna M. and Toktarbay Z. The impact of methionine, tryptophan and proline on methane (95%)–propane (5%) hydrate formation // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. - 2021.- Vol.134(2). - P. 653-664. DOI 10.1007/s11144-021-02089-3.

8. Zhu J., Li X., Liu Z., Sun X., Zhao L., Shi Y., Zhou G., Rui Z. and Lu G. Effect of biofriendly amino acids on methane hydrate decomposition: Insights from molecular dynamics simulations // Fuel. - 2022. - Vol. 325.- P. 124919. DOI 10.1016/j.fuel.2022.124919.

9. Englezos P, Kalogerakis N, Dholabhai P.D, Bishnoi P.R. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates // Chem Eng Sci. - 1987. - Vol. 42(11).- P.2647-2658. DOI 10.1016/0009-2509(87)87015-X.

10. Linga P, Daraboina N, Ripmeester J.A, Englezos P. Enhanced rate of gas hydrate formation in a fixed bed column filled with sand compared to a stirred vessel // Chem Eng Sci. - 2012. - Vol. 68(1). - P. 617-623. DOI 10.1016/j.ces.2011.10.030.

11. Longinos S.N. and Parlaktuna M. Examination of asparagine, aspartic acid and threonine in methane (95%)-propane (5%) gas hydrates as kinetic inhibitors // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. - 2021. - Vol. 134(1). - P. 87-94. DOI 10.1007/s11144-021-02052-2.

12. Liang H, Yang L, Song Y, Zhao J. New approach for determining the reaction rate constant of hydrate formation via X-ray computed tomography // J Phys Chem C. -2020. - Vol. 125(1). - P. 42–48. DOI 10.1021/acs.jpcc.0c07801.

# 13. Sa J.H, Lee B.R, Park D.H, Han K, Chun H.D, Lee K.H. Amino acids as natural inhibitors for hydrate formationin CO2 sequestration//Environ Sci Technol. - 2011.-Vol.45(13).-P.5885-5891.

DOI 10.1021/es200552c.

14. Longinos S.N, Parlaktuna M. Kinetic analysis of methane—propane hydrate formation by the use of different impellers // ASC Omega.-2021. -Vol. 6(2). - P. 1636–1646.

DOI 10.1021/acsomega.0c05615.

15. Kelland M.W, Ke W. Kinetic hydrate inhibitor studies for gas hydrate systems: a review of experimental equipment and test methods // Energy Fuels.-2016.-Vol. 30(12). - P.10015-10028. DOI 10.1021/acs.energyfuels.6b02739.

16. Kelland M.A, Reyes F.T, Trovik K.W. Tris (diakyloamino) cyclopropenium chlorides: tetrahy drofuran hydrate crystal growth inhibition and synergism with polyvinylcaprolactam as gas hydrate kinetic inhibitor // Chem Eng Sci. - 2013. - Vol. 93. - P. 423-428. DOI 10.1016/j.ces.2013.02.033.

17. Roosta H, Dashti A, Mazloumi H, Varaminian F. Inhibition properties of new amino acids for prevention of hydrate formation in carbon dioxide water system: experimental ans modelling inves tigations // J Mol Liq. - 2016. -Vol. 215. - P. 656-663. DOI 10.1016/j.molliq.2016.01.039.

18. Longinos S.N. and Parlaktuna M. Kinetic analysis of arginine, glycine and valine on methane (95%)–propane (5%) hydrate formation // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. -2021. - Vol. 133(2). -P. 741-751. DOI 10.1007/s11144-021-02018-4.

19. Longinos S.N. and Longinou D.D. Examination of different amino acids as methane-propane gas hydrate kinetic inhibitors in upstream industry. 2022. URL [https://www.researchgate.net/profile/Sotirios- Longinos/publication/361040342\_examination\_of\_different\_amino\_acids\_as\_methane- propane\_gas\_hydrate\_kinetic\_inhibitors\_in\_upstream\_industry/links/629926fd6886635d5cb871a0/examination-of-different-amino-acids-as-methane-propane-gas-hydrate-kinetic-inhibitors-in-upstream-industry.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Sotirios- Longinos/publication/361040342_EXAMINATION_OF_DIFFERENT_AMINO_ACIDS_AS_METHANE- PROPANE_GAS_HYDRATE_KINETIC_INHIBITORS_IN_UPSTREAM_INDUSTRY/links/629926fd6886635d5cb871a0/EXAMINATION-OF-DIFFERENT-AMINO-ACIDS-AS-METHANE-PROPANE-GAS-HYDRATE-KINETIC-INHIBITORS-IN-UPSTREAM-INDUSTRY.pdf).- Date of address:

04.06.2022

20. Longinos S., Longinou D.D., Tuleugaliyev M. and Parlaktuna M. Examination of Cysteine, Glutamine and Isoleucine as Methane-Propane Gas Hydrate Kinetic Inhibitors // SPE Annual Caspian Technical Conference. - 2022. DOI 10.2118/212055-MS.

***Авторлар туралы мәлімет***

Бегалиев Д.Т.- «Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті» КеАҚ, техника ғылымдарының магистрі, Орал, Қазақстан, e-mail:[dastan.begaliyev@wkau.kz](mailto:dastan.begaliyev@wkau.kz);

Жумагалиева Н.М.- «Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті» КеАҚ, техника ғылымдарының магистрі, Орал, Қазақстан, e-mail:[zhumagaliyeva.nurzhamal@inbox.ru](mailto:zhumagaliyeva.nurzhamal@inbox.ru);

Джусупкалиева Р.И.- «Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті» КеАҚ, техника ғылымдарының магистрі, Орал, Қазақстан, e-mail: [rozaid2@mail.ru](mailto:rozaid2@mail.ru);

Баямирова Р.У.- «Ш. Есенов атындағы каспий мемлекеттік технология және инжиниринг университеті» КеАҚ, техника ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Ақтау, Қазақстан, e-mail: [ryskol.bayamirova@yu.edu.kz](mailto:ryskol.bayamirova@yu.edu.kz);

Кыдрашов А.Б. «Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті» КеАҚ, PhD докторы, қауымдастырылған профессор, Орал, Қазақстан, e-mail: [a.kydrashov@mail.ru](mailto:a.kydrashov@mail.ru);

Ержанова Ж.Т. «Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті» КеАҚ, техника ғылымдарының магистрі, Орал, Қазақстан, e-mail:nazim2008@mail.ru;

Султанов Ш. Х.- Уфа Мемлекеттік Мұнай Техникалық Университеті, техника ғылымдарының докторы, профессор, Уфа, Ресей, e-mail: [ssultanov@mail.ru](mailto:ssultanov@mail.ru).

***Information about the authors***

Begaliyev D. T. - NJSC “West Kazakhstan Agrarian and Technical University named after Zhangir khan”, master of technical sciences, Uralsk, Kazakhstan, e-mail: [dastan.begaliyev@wkau.kz](mailto:dastan.begaliyev@wkau.kz);

Zhumagaliyeva N. M.- NJSC “West Kazakhstan Agrarian and Technical University named after Zhangir khan”, master of technical sciences, Uralsk, Kazakhstan, e-mail: [zhumagaliyeva.nurzhamal@inbox.ru](mailto:zhumagaliyeva.nurzhamal@inbox.ru);

Jussupkaliyeva R.I.- NJSC “West Kazakhstan Agrarian and Technical University named after Zhangir khan”, master of technical sciences, Uralsk, Kazakhstan, e-mail: [rozaid2@mail.ru](mailto:rozaid2@mail.ru);

Bayamirova R.U.- NJSC “Caspian State University of Technologies and Engineering named after S.Yessenov”, candidate of technical sciences, associate professor, Aktau, Kazakhstan, e-mail: [ryskol.bayamirova@yu.edu.kz](mailto:ryskol.bayamirova@yu.edu.kz);

Kydrashov A.B.- NJSC “West Kazakhstan Agrarian and Technical University named after Zhangir khan”, PhD doctor, associate professor, Uralsk, Kazakhstan, e-mail: [a.kydrashov@mail.ru](mailto:a.kydrashov@mail.ru);

Yerzhanova Zh. T.- NJSC “West Kazakhstan Agrarian and Technical University named after Zhangir khan”, master of technical sciences, Uralsk, Kazakhstan, e-mail: [nazim2008@mail.ru](mailto:nazim2008@mail.ru);

Sultanov Sh. Kh.- Ufa State Petroleum Technical University, doctor of technical sciences, professor, Ufa, Russia, e-mail: [ssultanov@mail.ru](mailto:ssultanov@mail.ru).