

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ ГИДРАТА CO_2 В «СУХОЙ ВОДЕ» С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ЗАХОРОНЕНИЯ В КРИОЛИТОЗОНЕ

А. А. Кибкало, Л. Н. Корнева, Н. С. Молокитина

Институт криосферы Земли Тюменского научного центра Сибирского отделения РАН (Тюмень, Российская Федерация)

Статья поступила в редакцию 4 февраля 2026 г.

Для цитирования

Кибкало А. А., Корнева Л. Н., Молокитина Н. С. Исследование кинетики образования и диссоциации гидрата CO_2 в «сухой воде» с поверхностно-активными веществами для оценки применимости технологии захоронения в криолитозоне // Арктика: экология и экономика. — 2026. — Т. 16, № 3. — С. 374—384. — DOI: 10.25283/2223-4594-2026-3-374-384.

Исследовано влияние биоразлагаемой промотирующей добавки соевого лецитина на кинетику образования и диссоциации гидратов CO_2 в системе «сухая вода». Цель работы — оценка применимости технологии газогидратного захоронения CO_2 в условиях распространения многолетнемерзлых пород. Установлено, что модификация «сухой воды» (5% SiO_2) 0,5%-ным раствором соевого лецитина не ускоряет гидратообразование, но повышает стабильность гидрата при -5°C , увеличивая удержание газа на 9%. Кроме того, система сохраняет сыпучесть, что важно для практического применения в условиях Крайнего Севера.

Ключевые слова: Арктика, криолитозона, потепление климата, утилизация углекислого газа, газовые гидраты, диоксид углерода, кинетика, газогидратные технологии.

Введение

Температура приповерхностного воздуха на планете непрерывно повышается, и по состоянию на декабрь 2024 г. этот показатель превысил на $1,55^\circ$ доиндустриальные значения (температуры в 1850—1900 гг.) [1]. Среди основных причин повышения температуры воздуха в мире называют увеличение эмиссии метана и углекислого газа. При этом основной причиной эмиссии углекислого газа называют деятельность человека — в частности, связанную с сжиганием ископаемого топлива, производством цемента и вырубкой лесов — поглотителей углекислого газа [2].

В Арктике, согласно данным Росгидромета, скорость потепления выражена в два-три раза сильнее, чем в среднем по планете [3]. Это приводит к интенсивной деградации многолетнемерзлых пород, занимающих около 65% территории России, что влечет за собой как экологические, так и экономические последствия. К экологическим проблемам можно отнести увеличение эмиссии метана и углекислого газа, заключенных в многолетнемерзлых толщах [4—7], в том числе взрывную дегазацию недр [8], что приводит к усилению парникового эффекта. Следствием изменения климата является изменение температурного режима многолетнемерзлых грунтов (ММГ), что ведет к экономическим проблемам компаний, ведущих производственно-хозяйствен-

ную деятельность в районах распространения ММГ, вызванных снижением несущей способности оснований и фундаментов, а также проявлением опасных геокриологических процессов, которые могут привести к авариям на линейных объектах и объектах топливно-энергетического комплекса России и снижению срока службы объектов в Арктике [9—10].

Для контроля и сокращения выбросов углекислого газа применяются различные меры. В том числе государственные меры направлены на сбор информации о количестве выбросов углекислого газа у промышленных компаний, поддержку деятельности, направленной на сокращение выбросов, создание карбоновых полигонов. Также один из инструментов противодействия этому явлению — развитие технологий улавливания и хранения углерода (Carbon Capture and Storage, CCS). В настоящее время в мире тестируются и используются различные технологии улавливания углекислого газа, среди которых можно выделить абсорбцию, адсорбцию, криогенные методы захвата, применение металлоорганических структур для захвата газа [11]. Однако их применение осложнено в первую очередь вопросами продолжительности безопасного хранения газа, а также использованием неэкологичных реагентов и специализированного оборудования. Интенсивное освоение арктического региона, сопряженное с развитием промышленной инфраструктуры, актуализирует потребность в создании эффективных и экологически безопасных технологий улавливания и захоронения углекислого газа, адаптированных к суровым климатическим условиям. Кроме того, разрабатываемая газогидратная технология может быть внедрена в технологическую цепь процессов по добыче и производству полезных ископаемых в криолитозоне. К приоритетным объектам ее внедрения относятся крупнейшие промышленные эмитенты Арктической зоны Российской Федерации: предприятия нефтегазовой отрасли (Бованенковское, Ямбургское и Уренгойское месторождения ПАО «Газпром»; проект ОАО «Ямал СПГ» и ООО «Арктик СПГ-2» компании ПАО «НОВАТЭК»; Ванкорский кластер ПАО «НК «Роснефть»; Новопортовское месторождение и платформа «Приразломная» ПАО «Газпром нефть»; объекты ПАО «ЛУКОЙЛ» в Тимано-Печорской провинции; горно-металлургический комплекс Норильского промышленного района и АО «Кольская ГМК» (ПАО «Норникель»); угледобывающие предприятия Воркуты (АО «Воркутауголь»), а также горно-химические предприятия Апатит (ПАО «ФосАгро») и АО «Ковдорский ГОК» (АО «МХК «ЕвроХим») [12; 13]. Низкотемпературный режим арктических территорий создает естественные термобарические условия, теоретически благоприятные для стабилизации гидратов CO₂, что делает регион потенциальным полигоном для отработки данной технологии [14].

Газовые гидраты — кристаллические соединения, состоящие из молекул воды и газа, образующиеся при определенных термобарических условиях — высоких давлениях и низких температурах. При этом в одном объеме газового гидрата может содержаться до 156 объемов CO₂ при нормальных условиях [15]. Преимущество технологии заключается в ее экологической безопасности и возможности длительного хранения гидратов в подземных криохранилищах в массивах многолетнемерзлых пород [16].

Однако широкое внедрение технологии сдерживается низкими скоростью образования гидратов и количеством поглощаемого газа. Существующие методы ускорения процесса (механическое перемешивание, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и т. д.) часто энергозатратны, сложны в применении в условиях Арктики или потенциально опасны с экологической точки зрения для хрупкой экосистемы [17—24].

В качестве альтернативного решения методам ускорения гидратообразования авторы данной статьи предлагают использование дисперсной системы «сухая вода», модифицированной биоразлагаемыми добавками в качестве промотора гидратообразования углекислого газа. «Сухая вода» представляет собой порошок из микрокапель воды, окруженных гидрофобными наночастицами диоксида кремния [25]. Это обеспечивает большую по сравнению с объемной водой площадь контакта газа и воды, являясь готовой реакционной средой для гидратообразования, что позволяет считать ее использование целесообразным для транспортировки и хранения в условиях Крайнего Севера. Однако данная система неустойчива, эффект самоконсервации проявляется слабо, количество сохраненного газа в гидрате после выдержки в 15 ч составляет менее 50% [25]. В связи с этим для разработки газогидратной технологии захоронения углекислого газа необходимо разработать систему, позволяющую сохранять гидрат углекислого газа в стабильном состоянии в условиях атмосферного давления и отрицательных температур. Для улучшения характеристик системы «сухая вода» ученые рассматривают различные методы ее модификации, среди которых можно отметить замену дистиллированной воды при приготовлении растворами ПАВ [26] или гелеобразными водными растворами [27]. Таким образом, в данной работе под модификацией системы «сухая вода» подразумевается замена дистиллированной воды на водные растворы промоторов гидратообразования при приготовлении системы. В качестве модифицирующей добавки исследуется соевый лецитин — природный фосфолипид. Его использование решает сразу две задачи: лецитин выступает как эффективный промотор, ускоряющий нуклеацию и рост кристаллов гидрата CO₂, кроме того, будучи биоразлагаемым и нетоксичным, лецитин минимизирует потенци-

Таблица 1. Компонентный состав исследуемых систем

Table 1. Component composition of the investigated systems

№ п/п	Наименование системы	Обозначение	Вода, мас. %	Содержание наночастиц, мас. %	Содержание добавки ПАВ, мас. %
1	Дистиллированная вода	В	100	—	—
2	Водный раствор соевого лецитина * 0,5 мас. %	СЛ 0,5%	99,5	—	0,5
3	«Сухая вода» 5 мас. %	СВ 5%	95	5	—
4	«Сухая вода» 3 мас. %	СВ 3% мод.	97	3	—
5	«Сухая вода» 5 мас. %, модифицированная водным раствором соевого лецитина 0,5 мас. %	СВ 5% мод. СЛ 0,5%	94,5	5	0,5
6	«Сухая вода» 3 мас. %, модифицированная водным раствором соевого лецитина 0,5 мас. %	СВ 3% мод. СЛ 0,5%	96,5	3	0,5
7	«Сухая вода» 3 мас. %, модифицированная водным раствором додецилсульфата натрия 0,5 мас. %	СВ 5% мод. SDS 0,5%	94,5	5	0,5

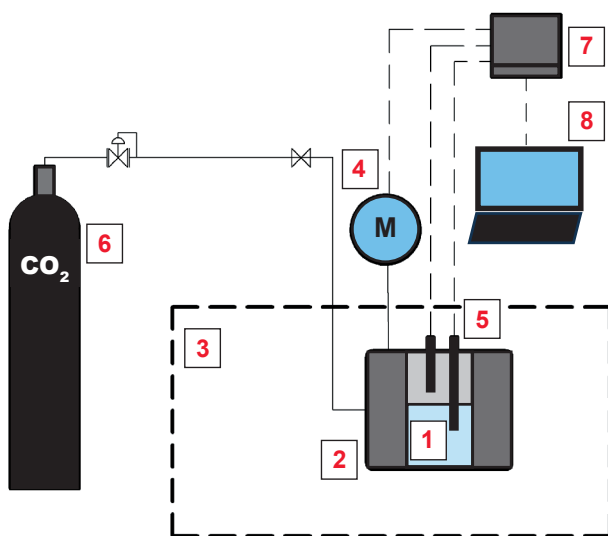


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – исследуемый образец, 2 – реактор высокого давления, 3 – программируемый криостат, 4 – манометр, 5 – датчики температуры, 6 – баллон с углекислым газом, 7 – блок обработки информации, 8 – персональный компьютер. Составлено авторами
Fig. 1. Experimental setup diagram: 1 – sample under study, 2 – high-pressure reactor, 3 – programmable cryostat, 4 – pressure gauge, 5 – temperature sensors, 6 – carbon dioxide cylinder, 7 – data processing unit, 8 – personal computer. Compiled by the authors

альный ущерб арктической экосистеме в случае реализации технологии [28–30].

Целью данного исследования является комплексная оценка влияния соевого лецитина на кинетику

образования и диссоциации гидратов CO_2 в системе модифицированной «сухой воды». Полученные данные критически важны для обоснования выбора реагента-промотора и разработки инженерно-геологических решений по созданию подземных криохранилищ CO_2 .

Обсуждение результатов

Для приготовления систем «сухая вода» использовали гидрофобные наночастицы диоксида кремния AEROSIL R202 (EVONIK, Германия) со средним размером 14 нм и насыпной плотностью 60 г/л. В качестве водной фазы применяли дистиллированную воду и водные растворы соевого лецитина (Molecularmeal, Россия) заданных концентраций. Гидратообразование инициировали углекислым газом чистотой 99,9 об. %.

Системы «сухая вода» получали путем смешивания водной фазы с гидрофобными наночастицами в определенных массовых соотношениях с последующим интенсивным перемешиванием на лабораторном блендере при скорости 20 000 об/мин. Состав исследуемых систем приведен в табл. 1.

Эксперименты по синтезу и разложению гидрата углекислого газа проводили в изохорных условиях с использованием PVT-метода с помощью установки, схема которой изображена на рис. 1. Она состоит из реактора высокого давления (2), погружаемого в программируемый криостат (Тертех, Россия) (3). Реактор изготовлен из нержавеющей стали и имеет объем 45 см³ без перемешивающих устройств. Реактор оборудован датчиками давления (4) и температуры (5). Погрешность датчиков давления (ОАО

Манотомь, Россия) составляет 24 кПа, погрешность датчиков температуры — 0,05°.

Синтез гидрата углекислого газа происходил следующим образом. Сначала образец «сухой воды» массой 7 г помещали в реактор при комнатной температуре. После герметизации реактор вакуумировали и погружали в ванну криостата, после чего выдерживали при температуре 20°C в течение 60 мин для установления теплового равновесия. Затем в реактор закачивали углекислый газ до давления около 4 МПа. После этого систему выдерживали при температуре 20°C в течение 90 мин для насыщения водной фазы газом. Далее температуру со скоростью 20 град/ч понижали до 0°C, при которой проводили процесс гидратообразования в течение 15 ч. О протекании процесса гидратообразования судили по резкому снижению давления в системе, регистрируемому датчиками.

На основе полученных данных было рассчитано количество поглощаемого в гидрат газа v_{hyd} по формуле

$$v_{hyd} = \frac{\Delta m^i}{M_{\text{CO}_2}},$$

где M_{CO_2} — молярная масса углекислого газа, кг/моль; Δm^i — масса газа, поглощенного водой при гидратообразовании, кг; v_{hyd} — количество поглощаемого в гидрат газа, моль.

Индекс 0 обозначает начальный момент времени сразу после заправки реактора углекислым газом. Индекс i обозначает текущий момент времени. Δm^i определяли следующим образом:

$$\Delta m^i = \frac{(\rho_r^0 - \rho_r^i) V_r^0}{1 - \left(\frac{M_{\text{CO}_2} + n M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_2}} - \frac{n M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{CO}_2}} \right) \rho_r^i},$$

где n — гидратное число ($n = 6,5$ для углекислого газа [31]); $M_{\text{H}_2\text{O}}$ — молярная масса воды, кг/моль; M_{CO_2} — молярная масса углекислого газа, кг/моль; ρ_r^0 , ρ_r^i — плотность газа в реакторе; V_r^0 — объем газа в реакторе; Δm^i — масса газа, поглощенного водой при гидратообразовании, кг.

Плотность газа рассчитывали по формуле

$$\rho_r^i = \frac{P_i M_{\text{CO}_2}}{z_i R T_i},$$

где P — давление газа в реакторе, Па; T — температура газа в реакторе, К; R — универсальная газовая постоянная; z — коэффициент сжимаемости газа.

Также была рассчитана степень конверсии воды в гидрат α по формуле

$$\alpha = \frac{n M_{\text{H}_2\text{O}} \Delta m^i}{M_{\text{CO}_2} m_0}.$$

После синтеза гидрата углекислого газа проводились исследования по кинетике его разложения. Для этого реактор охлаждали до -5°C и выдерживали для стабилизации системы в течение 5 или 12 ч. Затем производили разгерметизацию реактора, давление сбрасывали до атмосферного, после чего реактор герметизировали и в изохорных условиях наблюдали разложение гидрата в течение 15 ч. По истечении этого периода температуру повышали до 5°C и выдерживали до полного разложения гидрата, о котором судили по стабилизации давления. Факт разложения гидрата подтверждался увеличением давления в реакторе вследствие выделения газа.

Количество сохраненного газа при разложении гидрата определялось по формуле

$$SG = 100 - \frac{v_{dis}}{v_{max}} 100,$$

где v_{dis} — количество газа, выделившегося при разложении гидрата за 15 ч в молях; v_{max} — количество газа, выделившегося при полном разложении гидрата.

Результаты и обсуждение

В работе была проведена визуальная оценка сыпучести систем, предназначенных для последующего получения гидрата углекислого газа. Для этого производилась засыпка полученных систем в воронку, расположенную на высоте в несколько сантиметров над горизонтальной поверхностью (рис. 2). Система считалась сыпучей при условии ее свободного прохождения через воронку под действием силы тяжести. Установлено, что исходная система «сухая вода» с концентрацией гидрофобизированного кремнезема 5 мас. % (СВ 5%) и «сухая вода», приготовленная с добавкой 0,5 мас. % соевого лецитина (СВ 5% мод. СЛ 0,5%), демонстрируют сходные реологические свойства и представляют собой сыпучий белый порошок (рис. 2а и 2б). Напротив, система «сухая вода», приготовленная с добавлением 0,5 мас. % SDS (СВ 5% мод. SDS 0,5%), а также система с концентрацией гидрофобизированных наночастиц 3 мас. %, приготовленная с добавлением 0,5 мас. % раствора соевого лецитина (СВ 3% мод. СЛ 0,5%), образуют низкотекучую массу с выраженной высоковязкой структурой (рис. 2в и 2г). В первом случае подобранные концентрации компонентов приводят к формированию классической структуры «сухой воды», характеризующейся высокой сыпучестью. Это позволяет сохранять порошкообразное состояние получаемой системы, которое характеризуется высокой объемной долей межчастичных пустот с низкой плотностью упаковки микрокапель. С технологической точки зрения это делает ее более выгодной для использования при разработке технологий хранения и транспортировки природных

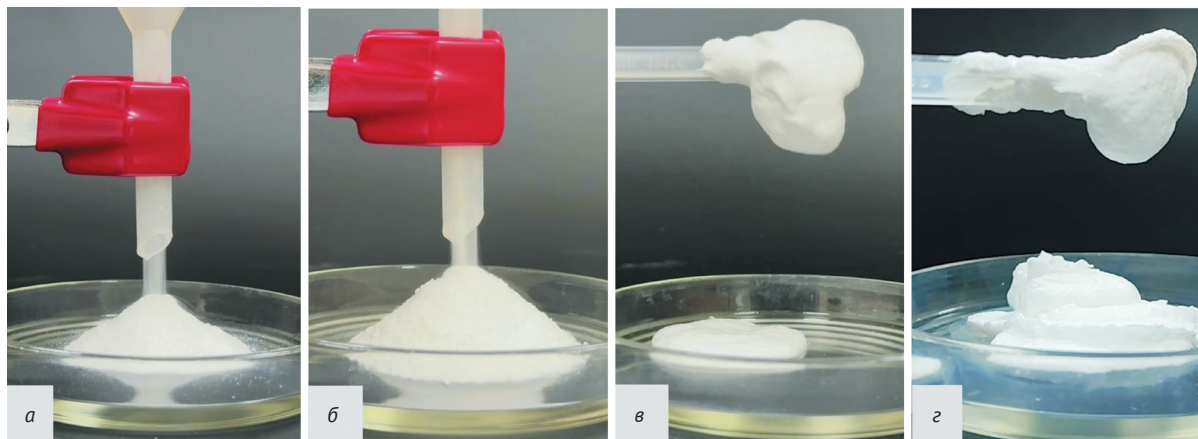


Рис. 2. Визуальный анализ сыпучести систем «сухая вода» различных компонентных составов: а – «сухая вода» 5 мас. % R202; б – «сухая вода» 5 мас. % R202 (мод. СЛ 0,5 мас. %); в – «сухая вода» 5 мас. % R202 (мод. SDS 0,5 мас. %); г – «сухая вода» 3 мас. % R202 (мод. СЛ 0,5 мас. %). Составлено авторами

Fig. 2. Visual flowability analysis of "dry water" systems with various component compositions: а – "Dry water" 5 wt. % R202; б – "Dry water" 5 wt. % R202 (mod. with SL 0.5 wt. %); в – "Dry water" 5 wt. % R202 (mod. with SDS 0.5 wt. %); г – "Dry water" 3 wt. % R202 (mod. with SL 0.5 wt. %). Compiled by the authors

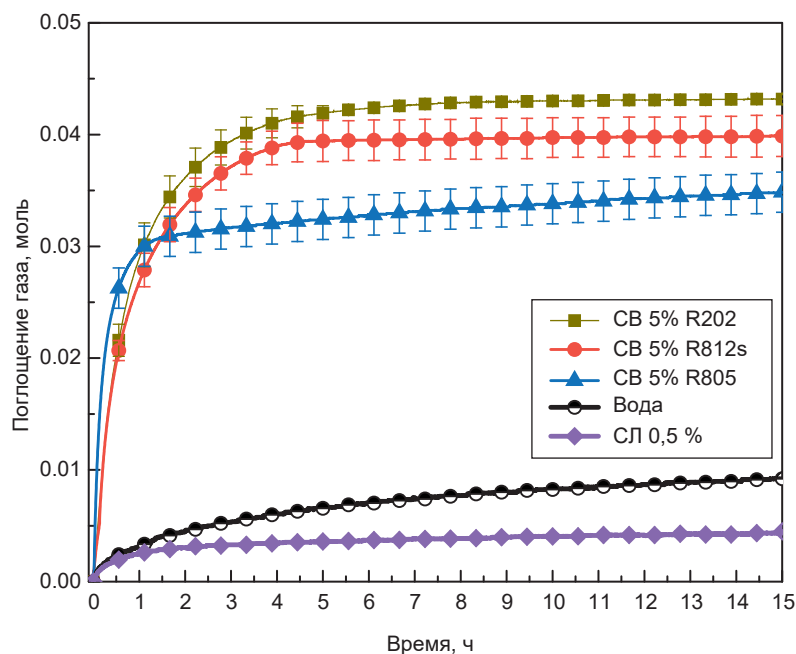


Рис. 3. Поглощение углекислого газа в процессе гидратообразования в объемных системах (вода и водный раствор соевого лецитина) и дисперсных системах (системы типа «сухая вода», приготовленные с гидрофобными наночастицами различных марок). Температура гидратообразования 0°C, начальное давление гидратообразования около 3,3 МПа. Составлено авторами

Fig. 3. Carbon dioxide absorption during hydrate formation in bulk systems (water and aqueous soy lecithin solution) and dispersed systems ("dry water" – type systems prepared with hydrophobic nanoparticles of various brands). Hydrate formation temperature is 0°C, initial hydrate formation pressure is about 3.3 MPa. Compiled by the authors

газов. Во втором случае формирование нестабильной высоковязкой структуры с низкой объемной долей межчастичных пустот и высокой плотностью упаковки микрокапель существенно ограничивает потенциал ее промышленного применения за счет малой площади поверхности контакта при взаимо-

действии с газом, сложности дозирования и транспортировки.

В ходе выполнения работы была изучена кинетика образования и разложения гидратов углекислого газа в водных микрокапельных системах, стабилизированных гидрофобными наночастицами, типа «сухая вода». На рис. 3 представлен сравнительный анализ кинетических кривых гидратообразования в объемных средах (дистиллированная вода и раствор соевого лецитина) и в дисперсных системах «сухая вода» и ее производных, образованных с использованием разных типов гидрофобных наночастиц.

Результаты, приведенные на графике, демонстрируют, что использование системы «сухая вода» в качестве гидратообразующей среды приводит к значительному увеличению как скорости роста гидрата, так и общей степени поглощения газа, особенно на первом этапе, который длился от 60 до 165 мин. Первый этап считали завершенным, когда скорость поглощения газа падала ниже 0,00035 моль/ч.

По достижении данной скорости начинался второй этап более медленного поглощения с постепенным выходом на плато. Установлено, что наблюдаемый эффект обусловлен существенным увеличением площади поверхности раздела фаз «вода-газ» в дисперсной системе, что создает благоприятные условия для массообмена

и ускоряет процесс нуклеации и роста гидрата, как отмечалось ранее в [25; 32]. Интенсивность поглощения газа на первом этапе и в дальнейшем отличается более чем в пять раз, что также отмечалось ранее авторами для таких систем, как «сухая вода» и «сухой гель», что объясняется тем, что благодаря высокой (по сравнению с объемными системами) площади поверхности контакта большая часть исследуемой системы успевает прореагировать с газом, образуя гидрат. Второй этап характеризуется ростом гидрата внутри дисперсных частиц. Кроме того, данные экспериментов свидетельствуют о том, что использование раствора соевого лецитина 0,5 мас. % в качестве добавки при приготовлении «сухой воды» не привело к дополнительному увеличению скорости поглощения газа. В рамках исследованной концентрации наблюдалось значительное сокращение скорости и количества поглощаемого газа, что указывает на ингибирующее действие. Об этом свидетельствует расположение кривой поглощения газа для водного раствора соевого лецитина 0,5 мас. %, проходящей ниже кривой, соответствующей дистиллированной воде.

Для дальнейшего исследования влияния соевого лецитина на процесс гидратообразования был проведен сравнительный анализ кинетики в системах «сухая вода», приготовленных с добавками соевого лецитина и SDS. Результаты представлены на рис. 4. Сравнение кинетических кривых для систем СВ 5% и СВ 5% мод. СЛ 0,5% показало отсутствие существенного влияния добавки соевого лецитина на скорость образования гидрата и поглощение газа. Для выявления потенциального эффекта от введения поверхностно-активного вещества была снижена концентрация гидрофобных наночастиц диоксида кремния с целью изменения дисперсности системы. Эта мера привела к формированию более крупных микрокапель водной фазы, что отмечалось ранее в [32]. Увеличение размера микрокапель, в свою очередь, закономерно снизило общую площадь поверхности раздела фаз «вода-газ». Подобное снижение дисперсности системы ожидаемо привело к снижению общей степени поглощения газа, что было подтверждено экспериментальными данными. Снижение газопоглощения позволило увеличить вероятность определения промотирующего или ингибирующего эффекта добавки соевого лецитина. Таким образом, данная

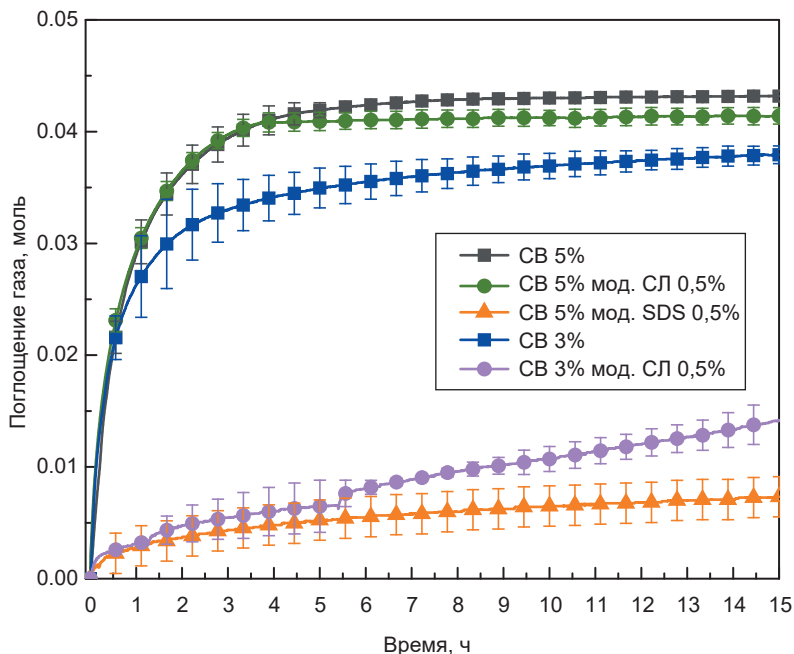


Рис. 4. Поглощение газа в гидрат во времени в зависимости от модификации «сухой воды» при температуре 0°C. Составлено авторами
Fig. 4. Gas absorption in hydrate over time depending on the modification of «dry water» at 0°C. Compiled by the authors

методика позволила повысить чувствительность эксперимента к выявлению влияния ПАВ на кинетику гидратообразования.

Было установлено, что использование в качестве добавки соевого лецитина при приготовлении системы СВ 3% мод. СЛ 0,5% приводит к формированию высоковязкой структуры, визуально напоминающей суфле/густую пену, характеризующуюся низкой объемной долей межчастичных пустот и высокой плотностью упаковки микрокапель. Подобные свойства наблюдались в системах, модифицированных додецилсульфатом натрия (SDS) [33]. Образование плотной структуры с низкой объемной долей полостей обусловило значительное сокращение эффективной площади поверхности раздела фаз «вода-газ». Как следствие в данных системах было зафиксировано существенное снижение максимальной степени газопоглощения за время проведения эксперимента по сравнению с немодифицированными аналогами, что наглядно представлено на рис. 4. Таким образом, вязкие системы были признаны непригодными для дальнейшего изучения.

Для систем, продемонстрировавших наиболее высокую эффективность гидратообразования, т. е. поглотивших наибольшее количество газа с наивысшей скоростью, был проведен сравнительный анализ кинетики их разложения (рис. 5) с целью оценки их способности к самоконсервации, т. е. сохранению газа в гидратной структуре при отрицательных температурах. Также для этих систем было оценено

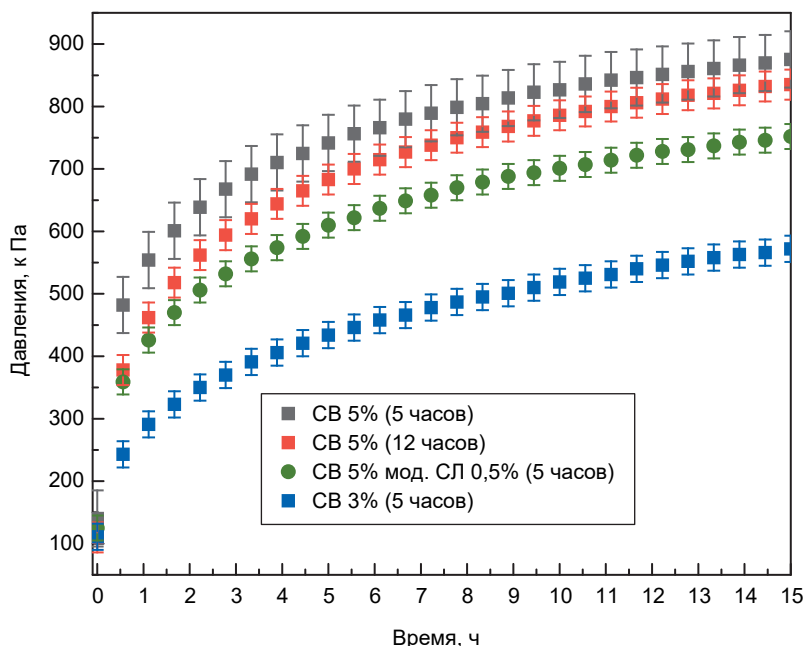


Рис. 5. Изменение давления от времени в закрытом объеме реактора при разложении гидрата при температуре -5°C . Составлено авторами
Fig. 5. Change in pressure over time in a closed reactor volume during hydrate decomposition at a temperature of -5°C . Compiled by the authors

Таблица 2. Количество сохраненного в течение 15 ч газа
Table 2. Amount of gas stored over 15 hours

№ п/п	Наименование системы	Время выдержки, ч	Количество сохраненного газа, %
1	«Сухая вода» 5 мас. %	5	60 ± 5
2	«Сухая вода» 5 мас. %	12	70 ± 3
3	«Сухая вода» 3 мас. %	5	71 ± 2
4	«Сухая вода» 3 мас. %	12	75 ± 3
5	«Сухая вода» 5 мас. %, модифицированная водным раствором соевого лецитина 0,5 мас. %	5	69 ± 2

количество газа, сохраненного в гидратной структуре после выдержки при температуре -5°C и последующего разложения газа (длительность периода разложения составляет 15 ч). Полученные данные представлены в табл. 2.

Ключевой этап исследования процесса разложения гидрата заключался в выдержке предварительно синтезированного гидрата при температуре ниже точки заморзания воды (-5°C). Заданные условия сопоставимы с условиями, при которых планируется осуществлять хранение гидрата CO_2 в случае его захоронения в криогенном хранилище. Для оценки

скорости диссоциации гидрата CO_2 во времени выбраны два диапазона выдержки гидрата: 5 и 12 ч. Кинетика разложения гидратов углекислого газа для всех исследуемых систем после выдержки представлена на рис. 5. Сравнительный анализ кинетических кривых позволил оценить влияние компонентного состава системы и длительности выдержки при отрицательной температуре на скорость диссоциации гидрата и его способность удерживать газ.

Было выявлено, что наличие или отсутствие добавок в системы типа «сухая вода» не оказывает значимого влияния на характер истечения газа из гидратной фазы. Кинетические кривые разложения для модифицированных и немодифицированных образцов демонстрируют схожую форму, что свидетельствует об идентичности основных механизмов разложения газа. Наблюдаемые различия в диссоциации, фиксируемые по скорости изменения давления в процессе разложения гидрата при отрицательной температуре, в большей степени обусловлены разным исходным количеством синтезированного гидрата, а также, возможно, различным соотношением ледяной и гидратной фаз после выдержки при отрицательной температуре. Так, для образцов с исходной степенью гидратообразования на уровне около 75% ($76 \pm 2\%$ для СВ 5% и $73 \pm 2\%$ для СВ 5% мод. СЛ 0,5%) диссоциация протекала со средней скоростью около $0,00086$ моль/ч, а для образцов с исходной степенью гидратообразования около $63\% \pm 4\%$ (СВ

3%) — со скоростью $0,00073$ моль/ч. Степень влияния ПАВ на кинетику диссоциации может быть оценена для образцов с сопоставимой исходной степенью гидратообразования СВ 5%. Средняя скорость диссоциации для системы СВ 5% с периодом выдержки 5 ч составляет $0,00101$ моль/ч, для системы СВ 5% с периодом выдержки 12 ч — $0,000866$ моль/ч, для системы СВ 5% мод. СЛ 0,5% при выдержке 5 ч — $0,000855$ моль/ч. Таким образом, применение соевого лецитина оказывает незначительное влияние на скорость разложения гидрата. При этом разница в количестве выделен-

ного при разложении гидрата газа в системах СВ 3% и СВ 5% мод. СЛ 0,5% объясняется не влиянием поверхностно-активного вещества, а различной исходной степенью гидратообразования.

Однако можно выделить итоговое количество газа, консервируемое в образце на момент окончания эксперимента (15 ч). Результаты представлены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 позволяет выявить ряд закономерностей в поведении систем при различной длительности выдержки при отрицательной температуре. При выдержке в течение 5 ч большинство исследуемых систем демонстрирует сопоставимую степень сохранения газа в гидратной фазе (около 70%). Исключением является система «сухая вода» 5% (СВ 5%), в которой при аналогичном времени выдержки было зафиксировано меньшее количество удержанного газа (около 60%). В то же время увеличение времени выдержки с 5 до 12 ч для системы «сухая вода» 3% (СВ 3%) не привело к значительному росту количества сохраняемого газа, что может указывать на достижение оптимального охлажденного состояния в течение первых 5 ч. Предполагается, что в системе «сухая вода» 3%, характеризующейся меньшим содержанием стабилизирующих наночастиц и, как следствие, большим размером микрокапель воды [34], процесс замораживания приводит к формированию более массивной и, вероятно, менее пористой ледяной корки на поверхности гидрата. Эта корка может выступать в качестве более эффективного барьера, замедляющего диффузию газа из гидратной фазы во внешнюю среду в процессе разложения. Данное предположение объясняет, почему система «сухая вода» 3% показывает стабильно высокий результат, не зависящий от времени выдержки, в то время как система «сухая вода» 5% с более мелкими каплями демонстрирует меньшую газодерживающую способность. Сделано предположение, что при замораживании раствора соевого лецитина изменяется морфология льда по сравнению с замороженной водой, однако для уточнения этого параметра требуются дополнительные исследования.

Также было выявлено, что модификация «сухой воды» 5 мас. % раствором соевого лецитина 0,5 мас. % способствует лучшему удержанию углекислого газа в гидратной форме на 9%. Положительный эффект от введения соевого лецитина позволяет предположить, что молекулы ПАВ, адсорбируясь на границах раздела, могут модифицировать процесс кристаллизации как самой воды, так и гидрата. Это может приводить к формированию газового гидрата с более прочной структурой и меньшим размером пор внутри микрокапли, менее склонной к быстрой деструкции, либо к подавлению роста крупных кристаллов льда, нарушающих целостность гидрата. Однако для уточнения данного механизма требуются дополнительные исследования.

Выводы

Экспериментально исследованы системы «сухая вода» на основе гидрофобных наночастиц диоксида кремния (3 и 5 мас. %), модифицированные соевым лецитином (0,5 мас. %), предлагаемых для гидратообразования CO_2 и его последующего захоронения в условиях криолитозоны. Установлено, что система с 5% наночастиц и раствором соевого лецитина сохраняет сыпучесть, обеспечивая высокую площадь контакта фаз. Модификация лецитином не привела к значительному ускорению гидратообразования, но улучшила стабильность гидратов: после синтеза и выдержки при -5°C в течение 5 ч такая система удерживала на 9% больше CO_2 ($69 \pm 2\%$ сохраненного газа) по сравнению с немодифицированным аналогом ($60 \pm 5\%$). Системы с 3% наночастиц показали меньшее количество итогового поглощения газа по сравнению с системами с 5% наночастиц, однако в то же время независимо от длительности выдержки данные системы демонстрировали более стабильное удержание газа в процессе диссоциации гидрата ($\sim 71\text{—}75\%$). При этом применение добавки ПАВ для модификации системы приводило к формированию вязкой структуры, показывающей низкие результаты по количеству полученного гидрата. Выявлено, что основное влияние на кинетику диссоциации гидрата оказывает не состав добавки, а исходная степень гидратообразования и морфология системы. Установлено, что модификация «сухой воды» соевым лецитином может повышать стабильность гидратов CO_2 при отрицательных температурах, но требует оптимизации для сохранения сыпучести и высокой дисперсности. Таким образом, дисперсная система типа «сухая вода» может стать основой для технологии захоронения СО в условиях криолитозоны, однако необходимо проведение дальнейших исследований для определения оптимальных параметров системы.

Финансирование

Работа выполнена Институтом криосферы Земли Тюменского научного центра Сибирского отделения РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FWRZ-2024-0003).

Литература/References

1. Bevacqua E., Schleussner C. F., Zscheischler J. A year above 1.5°C signals that Earth is most probably within the 20-year period that will reach the Paris Agreement limit. *Nature Climate Change*, 2025, vol. 15, pp. 262—265. DOI: 10.1038/s41558-025-02246-9.
2. Friedlingstein P. et al. Global Carbon Budget 2024. *Earth System Science Data*, 2025, vol. 17, pp. 965—1039. DOI:10.5194/essd-17-965-2025.
3. Доклад об особенностях климата на территории Российской Федерации за 2024 год. — М., 2025. — 104 с.

Report on Climate Features in the Russian Federation in 2024. Moscow, 2025, 104 p. (In Russian).

4. Казанцев В. С., Кривенко Л. А., Чербунина М. Ю., Котов П. И. Эмиссия парниковых газов из природных экосистем Норильского промышленного района // Арктика и Антарктика. — 2023. — № 4. — С. 19—41. — DOI: 10.7256/2453-8922.2023.4.69058.

Kazantsev V. S., Krivenok L. A., Cherbunina M. Yu., Kотов P. I. Greenhouse gas emissions from natural ecosystems of the Norilsk industrial region. *Arktika i Antarktika* [Arctic and Antarctic], 2023, no. 4, pp. 19—41. DOI: 10.7256/2453-8922.2023.4.69058. (In Russian)

5. Serikova S., Pokrovsky O. S., Laudon H. et al. High carbon emissions from thermokarst lakes of Western Siberia. *Nature Communications*, 2019, vol. 10, no. 1. Article 1552.

6. Vasiliev A. A., Melnikov V. P., Oblogov G. E., Streletskaya I. D. Methane in ground ice and frozen quaternary deposits of western Yamal. *Doklady Earth Sciences*, 2015, vol. 465, no. 2, pp. 1289—1292. DOI: 10.1134/S1028334X15120168.

7. Задорожная Н. А., Облогов Г. Е., Васильев А. А. и др. Метан в мерзлых и оттаивающих отложениях Западной Арктики // Криосфера Земли. — 2022. — Т. 26, № 5. — С. 41—55. — DOI: 10.15372/KZ20220504.

Zadorozhnaya N. A., Oblogov G. E., Vasiliev A. A. et al. Methane in frozen and thawing sediments of western Russian Arctic. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2022, vol. 26, no. 5, pp. 41—55. DOI: 10.15372/KZ20220504. (In Russian).

8. Богоявленский В. И., Богоявленский И. В., Нионов Р. А. Взрывная дегазация Земли на севере Западной Сибири: суша и прибрежные части Карского моря // Арктика: экология и экономика. — 2025. — Т. 15, № 2. — С. 162—176. — DOI: 10.25283/2223-4594-2025-2-162-176.

Bogoyavlensky V. I., Bogoyavlensky I. V., Nikonov R. A. Explosive degassing of the Earth in the north of Western Siberia: land and coastal parts of the Kara Sea. *Arctic: Ecology and Economy*, 2025, vol. 15, no. 2, pp. 162—176. DOI: 10.25283/2223-4594-2025-2-162-176. (In Russian).

9. Стрелецкий Д. А., Шикломанов Н. И., Гребенец В. И. Изменение несущей способности мерзлых грунтов в связи с потеплением климата на севере Западной Сибири // Криосфера Земли. — 2012. — Т. 16, № 1. — С. 22—32.

Streletskiy D. A., Shiklomanov N. I., Grebenets V. I. Change in the bearing capacity of frozen soils due to climate warming in the North of Western Siberia. *Earth's Cryosphere*, 2012, vol. 16, no. 1, pp. 22—32.

10. Никифорова Н. С., Коннов А. В. Несущая способность свай в многолетнемерзлых грунтах при изменении климата // Construction and Geotechnics. — 2021. — Т. 12, № 3. — С. 14—24. — DOI: 10.15593/2224-9826/2021.3.02.

Nikiforova N. S., Konnov A. V. Bearing capacity of piles in permafrost under climate change. *Construction and*

Geotechnics, 2021, vol. 12, no. 3, pp. 14—24. DOI: 10.15593/2224-9826/2021.3.02. (In Russian).

11. Zaman M., Lee J. Carbon capture from stationary power generation sources: A review of the current status of the technologies. *Korean J. of Chemical Engineering*, 2013, vol. 30, no. 8, pp. 1497—1526. DOI: 10.1007/s11814-013-0127-3.

12. Иванов С. В., Цукерман В. А. Управление горно-промышленными отходами арктических промышленных предприятий: охрана окружающей среды и экономика производства // Арктика и Север. — 2024. — № 55. — С. 40—53. — DOI: 10.37482/issn2221-2698.2024.55.40.

Ivanov S. V., Tsukerman V. A. Mining Waste Management of the Arctic Industrial Enterprises: Environmental Protection and Economics of Production. *Arktika i Sever* [Arctic and North], 2024, no. 55, pp. 40—53. DOI: 10.37482/issn2221-2698.2024.55.40. (In Russian).

13. Урасова А. А., Федосеева С. С. Сравнительная оценка устойчивого развития промышленных предприятий в арктических территориях Российской Федерации // Вестн. Перм. ун-та. Сер. Экономика. — 2024. — Т. 19, № 2. — С. 206—219. — DOI: 10.17072/1994-9960-2024-2-206-219.

Urasova A. A., Fedoseeva S. S. Comparative analysis of sustainable development of industrial enterprises in the Arctic territories of the Russian Federation. *Perm University Herald. Economy*, 2024, vol. 19, no. 2, pp. 206—219. DOI: 10.17072/1994-9960-2024-2-206-219. (In Russian).

14. Брушков А. В., Алексеев А. Г., Дроздов Д. С. и др. Мониторинг вечной мерзлоты. — М.: Академ. проект, 2024. — 463 с. — DOI: 10.61828/9785829142780-2024-1-468.

Bruschkov A. V., Alekseev A. G., Drozdov D. S. et al. Permafrost monitoring. Moscow, Akademicheskii Proekt, 2024, 463 p. (In Russian).

15. Takeya S., Muromachi S., Yamamoto Y., Umeda H., Matsuo S. Preservation of CO₂ hydrate under different atmospheric conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, vol. 413, pp. 137—141. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.10.036.

16. Аксютин О. Е., Казарян В. А., Ишков А. Г. и др. Строительство и эксплуатация резервуаров в многолетнемерзлых осадочных породах / НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований. — Москва; Ижевск, 2013. — 432 с.

Aksyutin O. E., Kazaryan V. A., Ishkov A. G. et al. Construction and Operation of Tanks in Permafrost Sedimentary Rocks. NIC “Regular and Chaotic Dynamics”, Institute of Computer Research. Moscow; Izhevsk, 2013, 432 p. (In Russian).

17. Semenov M. E., Pavelyev R. S., Stoporev A. S. et al. State of the art and prospects for the development of the hydrate-based technology for natural gas storage and transportation (a review). *Petroleum Chemistry*, 2022, vol. 62, no. 2, pp. 127—140. DOI: 10.1134/S0965544122060019.

18. Ma Y., Zhu J., Meng Q. et al. Analysis of Influencing Factors in Pilot Experiment for Synthesis of Natural Gas Hydrate by Spray Method. *Processes*, 2022, vol. 10. Article 2740. Available at: <https://doi.org/10.3390/pr10122740>.
19. Longinos S., Parlaktuna M. Kinetic analysis of dual impellers on methane hydrate formation. *Intern. J. of Chemical Reactor Engineering*, 2021, vol. 19, no. 2, pp. 155—165. DOI: 10.1515/ijcre-2020-0231.
20. Mork M., Gudmundsson J. S. Hydrate Formation Rate in a Continuous Stirred Tank Reactor: Experimental Results and Bubble-to-Crystal Model. *International Conference on Gas Hydrates*, May 19—23. Yokohama, Japan, 2002.
21. Wang X., Zhang F., Lipiński W. Research progress and challenges in hydrate-based carbon dioxide capture applications. *Applied Energy*, 2020, vol. 269. Article 114928. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.114928.
22. Dashti H., Yew L. Z., Lou X. Recent advances in gas hydrate-based CO_2 capture. *J. of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, vol. 23, pp. 195—207. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.01.033.
23. Nesterov A. N., Reshetnikov A. M. New combination of thermodynamic and kinetic promoters to enhance carbon dioxide hydrate formation under static conditions. *Chemical Engineering J.*, 2019, vol. 378. Article 122165. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122165.
24. Molokitina N. S., Nesterov A. N., Podenko L. S., Reshetnikov A. M. Carbon dioxide hydrate formation with SDS: Further insights into mechanism of gas hydrate growth in the presence of surfactant. *Fuel*, 2019, vol. 235, pp. 1400—1411. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.08.126.
25. Wang W., Bray C. L., Adams D. J. et al. Methane Storage in Dry Water Gas Hydrates. *J. of the American Chemical Society*, 2008, vol. 130, no. 35, pp. 11608—11609. DOI: 10.1021/ja8048173.
26. Wei Y., Maeda N. Kinetic promotion of gas hydrate formations using dispersions. *Chemical Engineering Science*, 2024, vol. 286. Article 119673. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119673.
27. Yang L., Lan X., Liu D. et al. Multi-cycle methane hydrate formation in micro droplets of gelatinous dry solution. *Chemical Engineering J.*, 2019, vol. 374, pp. 802—810. DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.219.
28. Rogers R. E., Kothapalli C., Lee M. S., Woolsey J. Catalysis of gas hydrates by biosurfactants in seawater-saturated sand/clay. *The Canadian J. of Chemical Engineering*, 2003, vol. 81, pp. 973—980. DOI: 10.1002/cjce.5450810508.
29. Arora A., Cameotra S. S., Kumar R. et al. Biosurfactant as a promoter of methane hydrate formation: Thermodynamic and kinetic studies. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6. Article 20893. DOI: 10.1038/srep20893.
30. Mel'nikov V. P., Molokitina N. S., Drachuk A. O. et al. Application of Soy Lecithin as a Promoter of Methane Hydrate Formation. *Doklady Chemistry*, 2023, vol. 512, pp. 309—314. DOI: 10.1134/S001250082360075X.
31. Истомин В. А., Якушев В. С. Газовые гидраты в природных условиях. — М.: Недра, 1992. — 235 с. Istomin V. A., Yakushev V. S. Gas Hydrates in Natural Conditions. Moscow, Nedra, 1992, 235 p. (In Russian).
32. Carter B. O., Wang W., Adams D. J., Cooper A. I. Gas Storage in “Dry Water” and “Dry Gel” Clathrates. *Langmuir*, 2010, vol. 26 (5), pp. 3186—3193. DOI: 10.1021/la903120p.
33. Mel'nikov V. P., Podenko L. S., Nesterov A. N. et al. Self-preservation of methane hydrates produced in “dry water”. *Doklady Chemistry*, 2016, vol. 466, pp. 53—56. DOI: 10.1134/S0012500816020038.
34. Binks B. P., Johnson A. J., Rodrigues J. A. Inversion of “dry water” to aqueous foam on addition of surfactant. *Soft Matter*, 2010, vol. 6, no. 1. pp. 126—135. DOI: 10.1039/B914706C.

Информация об авторах

Кибкало Александр Андреевич, младший научный сотрудник, Институт криосферы Земли Тюменского научного центра Сибирского отделения РАН (625026, Россия, Тюмень, ул. Малыгина, д. 86), e-mail: alexander.e.d@yandex.ru.

Корнева Лидия Николаевна, младший научный сотрудник, Институт криосферы Земли Тюменского научного центра Сибирского отделения РАН (625026, Россия, Тюмень, ул. Малыгина, д. 86), e-mail: lidya.corneva@yandex.ru.

Молокитина Надежда Сергеевна, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт криосферы Земли Тюменского научного центра Сибирского отделения РАН (625026, Россия, Тюмень, ул. Малыгина, д. 86), e-mail: molokitina.nadya@yandex.ru.

RESEARCH ON THE KINETICS OF CO₂ HYDRATE FORMATION AND DISSOCIATION IN “DRY WATER” WITH SURFACTANTS TO ASSESS THE APPLICABILITY OF BURIAL TECHNOLOGY IN PERMAFROST

Kibkalo, A. A., Korneva, L. N., Molokitina, N. S.

Institute of the Earth Cryosphere, Tyumen Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

The article was received on February 4, 2026

For citing

Kibkalo A. A., Korneva L. N., Molokitina N. S. Research on the Kinetics of CO₂ Hydrate Formation and Dissociation in “Dry Water” with Surfactants to Assess the Applicability of Burial Technology in Permafrost. *Arctic: Ecology and Economy*, 2026, vol. 16, no. 3, pp. 374—384. DOI: 10.25283/2223-4594-2026-16-3-374-384. (In Russian).

Abstract

The study focuses on developing an environmental friendly technology for capturing and storing carbon dioxide in the form of gas hydrates for Arctic conditions, where global warming and permafrost degradation pose serious environmental and economic risks. Modified “dry water” systems (water microdroplets stabilized by hydrophobic silicon nanoparticles) supplemented with a biodegradable promoter such as soy lecithin, is proposed as a promising solution. Experiments have shown that such a system (with a nanoparticle content of 5wt. % and lecithin — 0.5 wt. %) retains flowability and provides a high contact area between gas and water, accelerating hydrate formation. At the same time, the addition of lecithin slightly speeds up the process, but increases the stability of the hydrates: after exposure at –5°C, the system retains 9% more carbon dioxide compared to the unmodified analog. The key advantage is environmental safety and adaptation to Arctic conditions, where low temperatures favor the hydrate stabilization. However, practical implementation requires further research to optimize the composition and study the long-term hydrate stability under natural conditions. The research confirms the potential of hydrate technologies to reduce carbon dioxide emissions and safely bury carbon in the permafrost zone.

Keywords: *Arctic, permafrost, global warming, carbon dioxide utilization, gas hydrates, carbon dioxide, kinetics, gas hydrate technologies.*

Funding

This work was performed by the Earth Cryosphere Institute of the Tyumen Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SB RAS) within the framework of a state assignment from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project no. FWRZ-2024-0003).

Information about the authors

Kibkalo, Alexander Andreevich, Junior Researcher, Institute of the Earth Cryosphere, Tyumen Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (86, Malygina St., Tyumen, Russia, 625026), e-mail: alexanderr.e.d@yandex.ru.

Korneva, Lidiya Nikolaevna, Junior Researcher, Institute of the Earth Cryosphere, Tyumen Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (86, Malygina St., Tyumen, Russia, 625026), e-mail: litya.korneva@yandex.ru.

Molokitina, Nadezda Sergeevna, PhD (in Engineering), Leading Researcher, Institute of the Earth Cryosphere, Tyumen Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (86, Malygina St., Tyumen, Russia, 625026), e-mail: molokitina.nadya@yandex.ru.

© Kibkalo A. A., Korneva L. N., Molokitina N. S., 2026