УДК: 622.279.72, 544.332

РАВНОВЕСНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ ГИДРАТОВ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ЗАСОЛЕННЫХ ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Л.П. Калачева, И.К. Иванова, А.С. Портнягин, В.К. Иванов, А.Р. Бубнова, К.К. Аргунова

Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» – обособленное подразделение Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Петровского, 2, Якутск, Российская Федерация, 677007 E-mail: lpko@mail.ru

В настоящее время улавливание и захоронение парниковых газов рассматривается как один из способов борьбы с глобальным потеплением климата. В частности, для разработки технологий захоронения диоксида углерода в гидратном состоянии в геологических формациях необходимо оценить стабильность его гидратов в засоленных пористых средах. Одним из важных термических параметров, определяющих устойчивость гидратов, является энтальпия диссоциации ДН. В данной работе расчет ДН проводился по уравнению Клаузиса-Клапейрона на основании равновесных условий гидратообразования углекислого газа в кварцевом песке, засоленном растворами гидрокарбоната и хлорида натрия разных концентраций. Фазовые переходы, происходящие при образовании и разложении гидратов в исследуемых системах, были изучены методом ДТА при начальных давлениях углекислого газа от 2 до 4 МПа. Энтальпии диссоциации гидратов в системах с водой, 0,25 и 2% растворами гидрокарбоната натрия имеют близкие значения, тогда как в системах с хлоридом натрия наблюдается снижение значений ЛН с увеличением концентрации растворов. Кинетическая стабильность гидратов углекислого газа оценена по скорости их разложения. Сравнение стабильности гидратов в пористых средах, содержащих растворы разной химической природы, показало, что гидраты в системах с водой и растворами гидрокарбоната натрия более устойчивы по сравнению с гидратами в системах с хлоридом натрия. Установлено, что во всех изученных системах значения энтальнии диссоциации и скорости разложения гидратов диоксида углерода коррелируют между собой в одинаковых диапазонах температур и давлений. С точки зрения выбора геологических формаций для захоронения углекислого газа, более предпочтительными являются водоносные горизонты с пресными и гидрокарбонатно-натриевыми водами.

Ключевые слова: гидраты углекислого газа, кварцевый песок, гидрокарбонат и хлорид натрия, дифференциальный термический анализ, равновесные условия, уравнение Клаузиуса-Клапейрона, энтальпия диссоциации, кинетические параметры разложения гидратов

FORMATION EQUILIBRIUM CONDITIONS AND STABILITY OF CARBON DIOXIDE HYDRATES IN SALINE POROUS MEDIA

L.P. Kalacheva, I.K. Ivanova, A.S. Portnyagin, V.K. Ivanov, A.R. Bubnova, K.K. Argunova

Federal Research Center "Yakut Scientific Center of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", a separate division Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Petrovskiy str., 2, Yakutsk, Russian Federation, 677007

E-mail: lpko@mail.ru

Currently, the capture and storage of greenhouse gases is considered as one of the ways to combat global warming. In particular, in order to develop technologies for the burial of carbon dioxide in hydrate form in geological formations, it is essential to assess the stability of these hydrates in saline porous media. One of the critical thermal parameters determining hydrate stability is the dissociation enthalpy. In this work the enthalpy value was calculated using the ClausiusClapeyron equation, based on equilibrium conditions for the formation of carbon dioxide hydrate in quartz sand salted with bicarbonate and sodium chloride solutions of varying concentrations. Phase transitions occurring during hydrate formation and dissociation in the studied systems were investigated through differential thermal analysis, at initial carbon dioxide pressures ranging from 2 to 4 MPa. The enthalpy of hydrate dissociation in systems containing water, 0.25% and 2% sodium bicarbonate solutions, have similar values, whereas in systems with sodium chloride, a decrease in the values of ΔH is observed with an increase of the solutions concentration. The kinetic stability of carbon dioxide hydrates can be estimated by their decomposition rate. A comparison of hydrate stability in porous media with solutions of different chemical compositions has shown that hydrates in water and sodium bicarbonate systems are more stable than those in sodium chloride systems. It was established that in all studied systems the values of the enthalpy of dissociation and the rate of carbon dioxide hydrates decomposition correlate with each other in the same ranges of temperatures and pressures. From the point of view of the choice of geological formations for carbon dioxide storage, aquifers containing fresh water and sodium bicarbonates are more favorable.

Keywords: carbon dioxide hydrates, quartz sand, sodium bicarbonate and chloride, differential thermal analysis, equilibrium conditions, Clausius-Clapeyron equation, dissociation enthalpy, kinetic parameters of hydrate decomposition

Для цитирования:

Калачева Л.П., Иванова И.К., Портнягин А.С., Иванов В.К., Бубнова А.Р., Аргунова К.К. Равновесные условия образования и стабильность гидратов углекислого газа в засоленных пористых средах. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. обва).* 2024. Т. LXVIII. № 4. С. 88–95. DOI: 10.6060/rcj.2024684.11.

For citation:

Kalacheva L.P., Ivanova I.K., Portnyagin A.S., Ivanov V.K., Bubnova A.R., Argunova K.K. Formation equilibrium conditions and stability of carbon dioxide hydrates in saline porous media. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 88–95. DOI: 10.6060/rcj.2024684.11.

ВВЕДЕНИЕ

Глобальное потепление климата, связанное с увеличением содержания диоксида углерода в атмосфере, вызывает тревогу у всего мира, что привело к разработке различных технологических решений по улавливанию и захоронению углекислого газа. Для его захоронения в геологических формациях используются истощенные месторождения углеводородов, магматические и метаморфические породы, соляные, угольные и соленые водоносные пласты [1-3]. В подмерзлотных водоносных горизонтах низкие температуры и высокие гидростатические давления способствуют превращению закачанного диоксида углерода в гидрат. Одним из главных преимуществ захоронения газов в гидратном состоянии является их концентрирование до 162 объемов СО₂ в одном объеме гидрата [1]. При этом невысокая проницаемость многолетнемерзлых пород, являющихся естественной покрышкой подземного хранилища, препятствует эмиссии диоксида углерода в атмосферу при разложении гидрата, а низкие пластовые температуры способствуют сохранению гидратов СО2 в стабильном состоянии долгое время. В свою очередь процессы образования/разложения гидратов сопровождаются выделением/поглощением теплоты фазового перехода, которую необходимо учитывать при закачке углекислого газа в водоносные горизонты и долгосрочном хранении его гидратов. Энтальпия разложения является важной характеристикой для оценки стабильности гидратов и необходима при разработке технологий добычи, транспортировки и хранения газов в гидратном состоянии.

Энтальпия диссоциации гидратов на газ и воду в основном зависит от прочности водородных связей водного каркаса. В растворах солей взаимодействие ионов с молекулами воды приводит к образованию кластеров за счет более прочной кулоновской связи, чем водородная связь или силы Ван-дер-Ваальса, что препятствует образованию гидратов, то есть происходит ингибирование процесса [4] и снижение растворимости газов. Если в процессе гидратообразования в растворах электролитов структура гидрата не претерпевает изменений, величина энтальпии диссоциации гидратов может быть обусловлена степенью заполнения полостей клатратного каркаса [5]. Так, в работе [6] было показано, что величина энтальпии диссоциации гидрата при заполнении только больших полостей возрастает.

При захоронении диоксида углерода в гидратной форме для сохранения устойчивости и целостности пород наиболее подходящими являются пласты с гидрокарбонатно-натриевым типом вод по сравнению с хлоридно-натриевыми [7]. Целью настоящей работы является сравнение стабильности гидратов диоксида углерода в пористых средах, засоленных растворами разного химического состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве газа-гидратообразователя использован 99,99% диоксид углерода, а пористой среды – мелко-среднезернистый кварцевый песок с преобладанием частиц 0,5–0,1 мм (96%). Для приготовления растворов использовались дистиллированная вода, хлорид натрия (99,9 мас.%) и гидрокарбонат натрия (99,8 мас.%) квалификации «х.ч.» («ЛенРеактив», г. Санкт-Петербург).

Объектами исследования являются гидраты углекислого газа, полученные в системах:

1) $CO_2 - \Pi e cok - H_2O;$

2) CO₂ – песок – 0,25% раствор NaHCO₃;

3) CO₂ – песок – 2% раствор NaHCO₃;

4) CO_2 – песок – 3% раствор NaCl;

5) CO_2 – песок – 5% раствор NaCl.

Концентрации растворов солей соответствуют минерализации пластовых вод подмерзлотных водоносных горизонтов Вилюйской синеклизы [8].

Равновесные условия гидратообразования диоксида углерода в пористых средах при начальных давлениях газа от 2-4 МПа были исследованы методом дифференциального термического анализа, методика и подробное описание установки приведены в работах [9, 10].

Кинетическая устойчивость гидратов диоксида углерода оценивалась по параметру, предложенному авторами [11] – это время, необходимое для разложения 50% гидрата. Кинетические характеристики диссоциации гидратов определялась при температуре 278,15 К по скорости выделения газа из образцов при резком снижении давления в реакторе до атмосферного. Образцы для исследований были получены в статических условиях одновременно в 4 камерах высокого давления. Каждая камера представляет собой стальной стакан объемом 1000 см³, закрывающийся сверху стальной крышкой с образцовым манометром типа MO-160 (класс точности 0,4) и вентилем для ввода газа. В гидратную камеру помещали 400 г песка и 60 мл дистиллированной воды (либо раствора соли заданной концентрации), далее из баллона подавался углекислый газ до давления 4 МПа. Камеры помещались в воздушный холодильник при температуре 278,15 К. Окончание процесса гидратообразования фиксировалось по постоянству давления в камерах. По окончании процесса гидратообразования давление в камере снижали до атмосферного. Затем камеру помещали в термостат, подсоединяли к газосчетчику барабанного типа ГСБ-400. Объем газа, выделяющегося при разложении гидратов, измеряли через каждую минуту.

Кинетические параметры реакции разложения [12, 13] найдены на основании экспериментального определения степени превращения α. Степень превращения принято определять как отношение объема газа, выделившегося к моменту времени t, к объему газа, выделившегося при полном разложении гидрата. Средняя скорость диссоциации гидратов определяется как обратная величина времени разложения 50% гидратов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия трехфазного равновесия в исследованных системах 1-4 были ранее представлены в работе [7], в данной работе дополнительно была изучена система 5. Было показано, что пористая среда не влияет на равновесные условия гидратообразования диоксида углерода в исследованных системах. На основании экспериментальных данных по равновесным условиям гидратообразования диоксида углерода в исследованных пористых средах с использованием уравнения Клаузиуса-Клапейрона были рассчитаны энтальпии диссоциации ΔH гидратов, которое применимо при температурах выше 273,15 К [6]:

$$\frac{dlnP}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{zR},\tag{1}$$

где z – коэффициент сжимаемости газа, зависящий от давления P и температуры T; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль К.

Согласно данному уравнению, энтальпия диссоциации гидрата может быть рассчитана путем построения логарифмической зависимости равновесного давления *lnP* от обратной зависимости соответствующей температуры 1/Т. Видно, что в пределах экспериментальной ошибки все точки данных попадают на линии с одинаковым наклоном, что указывает на постоянное значение энтальпии диссоциации (рис. 1).

Однако, из уравнения (1) следует, что ΔH также зависит от коэффициента сжимаемости. Поскольку z зависит от температуры и давления, а его значения изменяются на протяжении всего ряда данных, поэтому для получения линейной зависимости *lnP* – 1/*T* значения ΔH должны изменяться тем же порядком величин, что и коэффициенты сжимаемости [14]. Изменение z и ΔH от температуры, представленные на рис. 2 для системы «СО₂ - песок - 2 мас.% NaHCO₃» (аналогично для остальных исследованных систем), подтверждает аргумент, выдвинутый в работе [14]. Таким образом, для расчета ΔH по уравнению Клаузиуса–Клапейрона фактор сжимаемости должен оцениваться в исследуемом интервале температур и давлений. Поэтому в данной работе средняя энтальпия диссоциации гидрата диоксида углерода в каждой из исследованных систем была рассчитана с учетом коэффициента сжимаемости диоксида углерода в диапазоне экспериментальных значений равновесных давлений и температур (табл. 1).

Значения теплот диссоциации гидратов диоксида углерода, полученных в системах 1-3, имеют близкие значения, следовательно, для пористых сред, засоленных растворами гидрокарбоната натрия, значения ΔH практически не зависят от концентрации растворов. В системах 4 и 5 значения энтальпии диссоциации гидратов с увеличением концентрации раствора хлорида натрия уменьшаются. Для сравнения полученных нами и литературных величин, доступные значения ΔH для гидрата диоксида углерода из чистой воды собраны в табл. 2. Как видно, существуют значительные различия в величинах энтальпий диссоциации гидрата диоксида углерода в зависимости от температуры, степеней заполнения полостей и метода, использованного для определения энтальпии диссоциации гидратов. Так, значения энтальпии диссоциации варьируются от 57,66 до 80,10 кДж/моль. Полученные в данной работе значения энтальпий диссоциации для системы 1 согласуются с представленными литературными данными.

В случае систем, содержащих соли, сниже-

ние значений энтальпии диссоциации гидратов диоксида углерода, возможно, обусловлено с высаливающим эффектом растворов солей при растворении в них диоксида углерода. Так, в работе [15] было показано уменьшение растворимости диоксида углерода в растворах хлорида и гидрокарбоната натрия с увеличением их концентрации.



Рис. 1. Данные трехфазного равновесия гидрата диоксида углерода, представленные в координатах $\ln P - 10^3/T$



Рис. 2. Коэффициенты сжимаемости z (■) и энтальпии диссоциации ΔН (▲) для системы «СО₂ – песок – 2 мас.% NaHCO₃

Таблица 1

Система	<i>Т</i> , К	<i>р</i> , МПа	z	ΔH , кДж/моль	Δ <i>H_{cp}</i> , кДж/моль
1	278,91-281,73	2,29-3,55	0,830-0,721	74,792-64,976	70,374
2	278,02-282,52	2,01-4,00	0,851-0,673	76,625-60,624	70,047
3	279,11-281,94	2,45-3,53	0,817-0,724	73,321-64,976	69,486
4	278,14-281,58	2,48-4,01	0,811-0,665	73,043-59,898	66,637
5	278,23-280,53	2,88-3,86	0,774-0,677	70,388-61,579	65,766

Энтальпия диссоциации гидрата диоксида углерода, рассчитанная по уравнению Клаузиуса-Клапейрона

Источник	Т, К	ΔН, кДж/моль	Метод	
	273,15- 282,06	75,37-56,85	Уравнение Клаузиуса-Клапейрона	
	-	80,10		
Sabilatal [16]	-	73,00		
Sabii et al. [10]	273,65	68,71		
	282,15-	58 20 62 5		
	274,15	58,20-62,5	уравнение клапеирона	
	280,3	65,22	ДСК	
	281,4	59,06	-	
	_	60,20	-	
	276,0	65,22	рентгеновская дифракция	
	273,15	57,99		
	279,9	63,10	Vronuouus Krounuusa Kronožnous	
Legiting [17]	279,2	65,2	у равнение клаузиуса-клапеирона	
Jenkins [17]	273,65	65,22		
	273,2	59,90		
	273,2	58,99	-	
	277,2	68,20	Vacana Kanana Kanana	
	275,3	70,80	у равнение клаузиуса-клапеирона	
	273,6	74,44	-	
Mohammadi et al. [18]	-	65,33	Уравнение Клаузиуса-Клапейрона	

Значения энтальпии диссоциации гидрата диоксида углерода по данным разных авторов [16-18]

Данные по изучению кинетики разложения гидратов диоксида углерода для оценки их кинетической стабильности представлены на рисунке 3 и в табл. 3. На рис. 3 приведена зависимость количества выделившегося газа (n_{casa}) в зависимости от времени (τ), нормированных по количеству воды (n_{600bl}) и полному времени разложения гидратов (τ_{max}), соответственно.





С увеличением концентрации солей наблюдается тенденция уменьшения количества газа, перешедшего в гидратную фазу, что связано с эффектом высаливания (рис. 3, табл. 3). Следует отметить резкое уменьшение количества газа при переходе от растворов гидрокарбоната к хлориду натрия, что, видимо, обусловлено большим ингибирующим эффектом хлорида натрия по сравнению с гидрокарбонатом натрия при образовании гидрата углекислого газа.

Таблица 2

По изменению объема газа были построены кривые зависимости степени разложения гидратов от времени и описаны полиномами четвертой степени (величина достоверности аппроксимации $R^2 > 0,99$), по которым определены значения времени разложения 50% гидратов ($\tau_{1/2}$) и рассчитаны средние скорости разложения гидратов диоксида углерода (v_{cp}) в пористых средах (рис. 4).

Из рис. 4 следует, что скорость диссоциации гидратов диоксида углерода имеет максимальное значение сразу после снижения давления в реакторе. В зависимости от концентрации растворов время и, соответственно, средние скорости разложения гидратов увеличиваются в ряду: вода < 0,25%NaHCO₃ < 2% NaHCO₃ < 3% NaCl < 5% NaCl. Время разложения гидратов диоксида углерода системах 1-3 имеют близкие значения, тогда как в присутствии растворов хлорида натрия этот параметр снижается. Так, по сравнению с влажной пористой средой скорость разложения гидрата диоксида углерода в засоленном 5% раствором хлорида натрия песке возрастает практически в 4 раза. Сравнение стабильности гидратов в пористых средах, содержащих растворы разной химической природы, показало, что в растворах гидрокарбоната натрия гидраты диоксида углерода в пористой среде с 2% раствором гидрокарбоната натрия разлагается в 2 раза медленнее по сравнению с системой, содержащей 3% раствор хлорида натрия.

Таким образом, во всех изученных пористых системах полученные значения энтальпии диссоциации и скоростей разложения гидратов диоксида углерода коррелируют между собой в определенном диапазоне температур и давлений.

выводы

На основе полученных результатов можно заключить, что стабильность гидратов диоксида углерода зависит от концентрации и химического состава растворов в пористой среде. Установлено, гидраты диоксида углерода будут более устойчивыми в подмерзлотных водоносных горизонтах с пресной водой и гидрокарбонатно-натриевым типом вод. Полученные результаты могут быть использованы при разработке газогидратных технологий захоронения диоксида углерода в геологических формациях.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ (Рег. №122011100157-5) с ис-

ЛИТЕРАТУРА

- Filippov S.P., Zhdaneev O.V. Opportunities for the Application of Carbon Dioxide Capture and Storage Technologies in Case of Global Economy Decarbonization (Review). Thermal Engineering. 2022. V. 69. N 9. P. 637-652. DOI: 10.1134/S0040601522090014.
- Осипов А.В., Мустаев Р.Н., Монакова А.С., Бондарева Л.И., Данцова К.И. Механизмы и варианты утилизации и захоронения углекислого газа в недрах. Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 2022. № 4. С. 40-53. DOI: 10.32454/0016-7762-2022-64-4-40-53.
- Корзун А.В., Ступакова А.В., Харитонова Н.А., Пронина Н.В., Макарова Е.Ю., Вайтехович А.П., Осипов К.О., Лопатин А.Ю., Асеева А.В., Карпушин М.Ю., Сауткин Р.С., Перегудов Ю.Д., Большакова М.А., Ситар К.А., Редькин А.С. Применимость природных геологических объектов для хранения, захоронения и утилизации углекислого газа (обзор). Георесурсы. 2023. Т. 25. № 2. С. 22-35. DOI: 10.18599/grs.2023.2.2.

пользованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.



Рис. 4. Кинетические кривые диссоциации гидратов диоксида углерода, полученных в различных системах при температуре 278,15 К

Таблица З

Кинетические параметры разложения гидратов диоксида углерода

Система	$V_{ m max},$ мл	<i>т</i> _{1/2} , мин	<i>v</i> _{ср} , %/мин				
1	8764	7,92	6,3				
2	7888	6,35	7,9				
3	7469	5,46	9,1				
4	3100	2,81	17,8				
5	2254	2,04	24,5				

REFERENCES

- Filippov S.P., Zhdaneev O.V. Opportunities for the Application of Carbon Dioxide Capture and Storage Technologies in Case of Global Economy Decarbonization (Review). Thermal Engineering. 2022. V. 69. N 9. P. 637-652. DOI: 10.1134/S0040601522090014.
- Osipov A.V., Mustaev R.N., Monakova A.S., Bondareva L.I., Dantsova K.I. Mechanisms and options of the utilization and burial of carbon dioxide in the earth interior. Proceedings of higher educational establishments. Geology and Exploration. 2022. N 4. P. 40-53. DOI: 10.32454/0016-7762-2022-64-4-40-53.
- Korzun A.V., Stupakova A.V., Kharitonova N.A., Aseeva A.V., Osipov K.O., Pronina N.V., Makarova E.Yu., Vaytekhovich A.P., Lopatin A.Yu., Karpushin M.Yu., Peregudov Yu.D., Sautkin R.S., Bolshakova M.A., Sitar K.A., Redkin A.S. Applicability of natural geological objects for storage, disposal and utilization of carbon dioxide (review). Georesursy. 2023. V. 25. N 2. P. 22-35. DOI: 10.18599/grs.2023.2.2.

- Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
- Sun Sh., Zhao J., Yu D. Dissociation enthalpy of methane hydrate in salt solution. Fluid Phase Equilibria. 2018. V. 456. P. 92-97. DOI: 10.1016/j.fluid.2017.10.013.
- Sloan E.D., Fleyfel F. Hydrate dissociation enthalpy and guest size. Fluid Phase Equilibria. 1992. V. 76. P. 123-140. DOI: 10.1016/0378-3812(92)85082-J.
- Калачева Л.П., Иванова И.К., Портнягин А.С., Иванов В.К., Аргунова К.К., Бубнова А.Р. Оценка возможности захоронения углекислого газа в гидратном состоянии в подмерзлотных водоносных горизонтах Вилюйской синеклизы. Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2023. Т. 18. №. 4. DOI: 10.17353/2070-5379/43_2023.
- Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: справочник / под ред. Л.М. Зорькина. Москва: Недра. 1989. 382 с.
- Ivanova I.K., Kalacheva L.P., Portnyagin A.S., Ivanov V.K., Bubnova A.R., Argunova K.K. Experimental Study of Natural Gas Hydrate Formation in a Porous Medium in the Presence of Aqueous Solutions of Sodium Chloride and Sodium Bicarbonate. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2023. V. 59. N 4. P. 679-685. DOI: 10.1007/s10553-023-01570-0.
- Kalacheva L.P. Ivanova I.K., Portnyagin A.S., Rozhin I.I., Argunova K.K., Nikolaev A.I. Determination of the lower boundaries of the natural gas hydrates stability zone in the subpermafrost horizons of the Yakut arch of the Vilyui syneclise, saturated with bicarbonate-sodium type waters. SOCAR Proc., Special. 2021. N 1. P. 1-11. DOI: 10.5510/ OGP2021SI200549.
- 11. Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М. Диссоциация газовых гидратов при атмосферном давлении. Газовая промышленность. 2006. № S. C. 55-61.
- Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Малько М.В., Василевич С.В., Зарубин З.В. Формально-кинетические подходы к описанию термического разложения материалов – проблемы идентификации параметров и интерпретации результатов: краткий обзор. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 6-16. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6579.
- Малько М.В., Василевич С.В., Митрофанов А.В., Мизонов В.Е. Новый метод анализа термогравиметрических данных. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 24-32. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6348.
- Skovborg P., Rasmussen P. Comments on: Hydrate dissociation enthalpy and guest size. Fluid Phase Equilibria. 1994. V. 96. P. 223-231. DOI: 10.1016/0378-3812(94)80098-7.
- Gilbert K., Bennett P.C., Wolfe W., Zhang T., Romanak K.D. CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻,

- Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantyev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E. Renewable natural raw materials. structure, properties, application prospects. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 9. P. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
- Sun Sh., Zhao J., Yu D. Dissociation enthalpy of methane hydrate in salt solution. Fluid Phase Equilibria. 2018. V. 456. P. 92-97. DOI: 10.1016/j.fluid.2017.10.013.
- Sloan E.D., Fleyfel F. Hydrate dissociation enthalpy and guest size. Fluid Phase Equilibria. 1992. V. 76. P. 123-140. DOI: 10.1016/0378-3812(92)85082-J.
- Kalacheva L.P., Ivanova I.K., Portnyagin A.S., Ivanov V.K., Argunova K.K., Bubnova A.R. Assessment of the possibility of carbon dioxide burial in a hydrate state in the sub-permafrost aquifers of the vilyuy syneclise. Neftegasovaâ geologiâ. Teoriâ I practika. 2023. V. 18. N 4. DOI: 10.17353/2070-5379/43_2023.
- Waters of oil and gas fields of the USSR: reference book / edited by L.M. Zorkin. Moscow: Nedra. 1989. 382 p.
- Ivanova I.K., Kalacheva L.P., Portnyagin A.S., Ivanov V.K., Bubnova A.R., Argunova K.K. Experimental Study of Natural Gas Hydrate Formation in a Porous Medium in the Presence of Aqueous Solutions of Sodium Chloride and Sodium Bicarbonate. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2023. V. 59. N 4. P. 679-685. DOI: 10.1007/s10553-023-01570-0.
- Kalacheva L.P. Ivanova I.K., Portnyagin A.S., Rozhin I.I., Argunova K.K., Nikolaev A.I. Determination of the lower boundaries of the natural gas hydrates stability zone in the subpermafrost horizons of the Yakut arch of the Vilyui syneclise, saturated with bicarbonate-sodium type waters. SOCAR Proc., Special. 2021. N 1. P. 1-11. DOI: 10.5510/ OGP2021SI200549.
- Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M. Dissociation of gas hydrates at atmospheric pressure. Gas Industry. 2006. N S. P. 55-61.
- Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Mal'ko M.V., Vasilevich S.V., Zarubin Z.V. Formal kinetic approaches to the description of thermal decomposition of materials - problems of parameter identification and results interpretation: A brief review. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 7. P. 6-16. DOI: 10.6060/ ivkkt.20226507.6579.
- Mal'ko M.V., Vasilevich S.V., Mitrofanov A.V., Mizonov V.E. An innovate method of thermogravimetric data analysis. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 3. P. 24-32 DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6348.
- Skovborg P., Rasmussen P. Comments on: Hydrate dissociation enthalpy and guest size. Fluid Phase Equilibria. 1994. V. 96. P. 223-231. DOI: 10.1016/0378-3812(94)80098-7.
- Gilbert K., Bennett P.C., Wolfe W., Zhang T., Romanak K.D. CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO4²⁻ and HCO₃⁻: The effects of electrostricted water and ion hydration thermodynamics. Applied Geochemistry. 2016. V. 67. P. 59-67. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2016.02.002.

SO₄²⁻ and HCO₃⁻: The effects of electrostricted water and ion hydration thermodynamics. Applied Geochemistry. 2016. V. 67. P. 59-67. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2016.02.002.

- Sabil K.M., Witkamp G.J., Peters C.J. Estimations of enthalpies of dissociation of simple and mixed carbon dioxide hydrates from phase equilibrium data. Fluid Phase Equilibria. 2010. V. 290. N 1-2. P. 109-114. DOI: 10.1016/j.fluid.2009.07.006.
- Jenkins H. D. B. A simplification of gas clathrate hydrate thermochemistry using the Thermodynamic Difference Rule (TDR). Part 2. General Hydrates. J. Chem. Thermodynamics. 2018. V. 117. P. 236–241. DOI: 10.1016/j.jct.2017.09.017.
- Mohammadi A., Manteghian M., Mohammadi A.H. Phase equilibria of semiclathrate hydrates for methane + tetra nbutylammonium chloride (TBAC), carbon dioxide + TBAC, and nitrogen + TBAC aqueous solution systems. Fluid Phase Equilibria. 2014. V. 381. P. 102-107. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.08.012.
- Sabil K.M., Witkamp G.J., Peters C.J. Estimations of enthalpies of dissociation of simple and mixed carbon dioxide hydrates from phase equilibrium data. Fluid Phase Equilibria. 2010. V. 290. N 1-2. P. 109-114. DOI: 10.1016/j.fluid.2009.07.006.
- Jenkins H. D. B. A simplification of gas clathrate hydrate thermochemistry using the Thermodynamic Difference Rule (TDR). Part 2. General Hydrates. J. Chem. Thermodynamics. 2018. V. 117. P. 236–241. DOI: 10.1016/j.jct.2017.09.017.
- Mohammadi A., Manteghian M., Mohammadi A.H. Phase equilibria of semiclathrate hydrates for methane + tetra nbutylammonium chloride (TBAC), carbon dioxide + TBAC, and nitrogen + TBAC aqueous solution systems. Fluid Phase Equilibria. 2014. V. 381. P. 102-107. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.08.012.

Поступила в редакцию (Received) 16.09.2024 Принята к опубликованию (Accepted) 28.10.2024