

На правах рукописи



СТРУКОВ Дмитрий Анатольевич

**ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ОБРАЗОВАНИЕ
ГИДРАТОВ МЕТАНА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
(ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

доктор химических наук
Манаков Андрей Юрьевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор,
член-корреспондент РАН

Стрижак Павел Александрович

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет», профессор

кандидат химических наук

Мадыгулов Марат Шаукатович

ФГБУН ФИЦ Тюменский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук, научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук»

Защита состоится «24» сентября 2025 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ
СО РАН
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «30» июня 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Газовые гидраты являются классом клатратных соединений, в которых хозяйский каркас образован молекулами воды, а гостевые молекулы при нормальных условиях чаще всего являются газами. Природные газовые гидраты обнаружены в вечной мерзлоте и придонных зонах осадков глубоких водоемов, они рассматриваются как перспективные источники горючего газа. Известно, что запасы природного газа в газогидратной форме как минимум не меньше конвенциональных запасов природного газа. Природные газовые гидраты были обнаружены и исследованы в акваториях и покрытых вечной мерзлотой территориях Канады, США, Японии, России и многих других стран, что говорит об их широком распространении.

Как известно, наличие природного газа, воды и подходящих давления и температуры – это совокупность факторов, которая необходима и достаточна для существования газовых гидратов в природе. По оценкам, количество запасов природного газа (преимущественно метана) в газогидратной форме примерно в 2 раза превышает количество всех остальных топливных ресурсов Земли вместе взятых (в пересчете на углерод). Такие количества потенциальных топливных ресурсов вызывают интерес к возможности их практического использования из-за увеличивающегося спроса на источники энергии. Кроме того, существует значительный интерес к разработке газогидратных технологий хранения и транспортировки природных и техногенных газов в гидратной форме и газогидратных технологий разделения газовых смесей. Основой этих технологий является понимание закономерностей процессов получения газовых гидратов и контроля гидратообразования. Проблемы в реализации гидратных технологий могут быть связаны с низкой скоростью нуклеации и роста гидратов и малыми степенями превращения воды в гидрат. На сегодняшний день предложены различные способы решения этих проблем: перемешивание жидкости, барботирование газа в водную фазу, распыление воды в резервуар со сжатым гидратообразователем и т.д. Ещё одним способом ускорения процесса гидратообразования и увеличения степени превращения воды в гидрат является использование растворённых веществ, ускоряющих процессы нуклеации и роста гидратов, выступая, в таком случае, в качестве катализаторов гидратообразования или, как их обычно называют в специальной литературе, кинетическими промоторами

гидратообразования. В качестве таких веществ используются, например, поверхностно-активные вещества (ПАВ), аминокислоты или ионные жидкости, углеродные нанотрубки, наночастицы оксида графена и т.д.

Одними из наиболее распространенных промотирующих рост газовых гидратов добавок являются ПАВ. Чаще всего в данной роли используются добавки додецилсульфата натрия (SDS). Помимо искусственно полученных ПАВ, для ускорения реакций гидратообразования могут использоваться и природные или полученные из природных источников поверхностно-активные вещества. В этом качестве можно использовать гуминовые кислоты, представляющие собой природные органические высокомолекулярные вещества, образующиеся при разложении животных и растительных остатков. Гуминовые кислоты являются экстрагируемыми компонентами углей, торфа, почв и т.д. Они представляют собой нерегулярные сополимеры ароматических оксиполикарбонновых кислот с включениями различных углеводных и азотсодержащих фрагментов. Известно, что гуминовые кислоты могут выступать в качестве поверхностно-активных веществ, поэтому перспектива их использования в реакциях гидратообразования за счёт их доступности, экологичности и дешевизны является актуальным направлением исследований. Кроме того, в ходе исследований был получен ряд результатов, позволяющих по-новому взглянуть на процессы роста, морфологию и динамику нуклеации газовых гидратов. Это также является элементом новизны и актуальности данной работы.

Степень разработанности темы. В отечественной и зарубежной литературе имеется большое количество работ, посвящённых влиянию различных добавок на образование газовых гидратов. Их используют в качестве промоторов (в случаях, когда необходимо быстрое образование гидратов с большой степенью конверсии воды в гидрат) или же ингибиторов гидратообразования (в случаях, когда образование газовых гидратов нежелательно, например, при образовании гидратных пробок в промышленных трубопроводах). Большой вклад в разработку таких добавок внесли учёные из России (группы исследователей из Тюмени (А.Н. Нестеров, и др.) и Казани (М.А. Варфоломеев и др.)), Сингапура и Китая (P. Linga и W. Wang). Исследования гуминовых кислот в настоящее время проводятся преимущественно в рамках почвоведения. Существенный вклад в изучение гуминовых веществ и, в частности, гуминовых кислот внесли

немецкие исследователи (F.J. Stevenson и др.), а также советские и российские учёные, такие как Т.А. Кухаренко, Д.С. Орлов и др. Влияние активных фракций гуминовых веществ на гидратообразование исследовалось только в одной работе для фульвокислот (L. Ми и др.). Влияние гуминовых кислот на гидратообразование до начала данной работы не исследовалось. Таким образом, выбранное нами направление является новым ответвлением одного из «мэйнстримных» направлений газогидратных исследований.

Целью данной работы является изучение влияния растворов гуминовых кислот на нуклеацию и рост газовых гидратов метана и (в некоторых случаях) углекислого газа, а также сравнение особенностей нуклеации и роста этих гидратов в присутствии гуминовых кислот и других ПАВ. Поставленная цель определила следующие **задачи**:

1. получить различные фракции гуминовых кислот из бурого угля посредством ступенчатой экстракции, провести характеризацию полученных образцов комплексом физико-химических методов;
2. провести серии экспериментов по нуклеации гидратов метана и (в некоторых случаях) углекислого газа из растворов гуминовых кислот, получить данные по соответствующим скоростям нуклеации, сравнить полученные результаты с результатами по растворам других ПАВ;
3. изучить влияние различных факторов, включая материал стенок ячейки, на нуклеацию гидратов из растворов гуминовых кислот, сравнить полученные результаты с результатами по чистой воде и растворам ПАВ;
4. изучить морфологию роста гидратов метана и (в некоторых случаях) углекислого газа в присутствии гуминовых кислот, сравнить полученные результаты с результатами по растворам других ПАВ.

Научная новизна. В данной работе впервые была исследована применимость нового класса недорогих, экологичных и доступных веществ (гуминовые кислоты, полученные экстракцией из бурых углей) в качестве промоторов (катализаторов) процессов образования газовых гидратов. Потенциально, новый класс промоторов имеет широкие перспективы использования в технологиях хранения, транспортировки газов и разделения газовых смесей. В ходе работы был получен ряд побочных результатов, представляющих несомненный интерес для газогидратного сообщества и дальнейшего развития исследований. В частности, была продемонстрирована возможность роста гидрата на смачивающей стенке реактора водной

пленке. На примере растворов гуминовых кислот был обнаружен новый ранее неизвестный механизм роста газового гидрата метана, а именно рост гидрата в две стадии: рост гидратной плёнки на межфазной поверхности раствор-газ с дальнейшим ростом рыхлой гидратной массы по стенкам реактора. Также было обнаружено, что величина рН может влиять на активность различных промоторов гидратообразования. В частности, было показано, что при увеличении рН использовавшегося раствора гуминовой кислоты уменьшается скорость нуклеации гидрата. Показано, что на процесс нуклеации наибольшее влияние оказывает материал стенок реактора и тип используемого поверхностно-активного вещества.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные в данной работе результаты исследований роста гидратов из растворов гуминовых кислот могут иметь практическое значение для развития и масштабирования процессов получения гидратов при разработке газогидратных технологий хранения и транспортировки газа в виде газовых гидратов, а также разделения газовых смесей. Результаты исследований нуклеации гидратов позволяют предположить, что в некоторых случаях этот процесс может иметь неклассический, многостадийный характер. Обнаруженная возможность роста гидрата на смачивающих стенках реактора пленках воды дает основания для развития новых подходов к управлению морфологией растущего гидрата.

Методология и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны гуминовые кислоты, полученные путём ступенчатой экстракции из бурого угля Итатского месторождения Красноярского края. Выделение растворов гуминовых кислот из бурого угля осуществлялось исходя из известных в литературе методик, опробованных и проверенных неоднократно в лаборатории клатратных соединений ИХ СО РАН.

Эксперименты по исследованию процессов нуклеации и роста гидратов проводились по апробированным методикам, разработанным в лаборатории клатратных соединений ИХ СО РАН. Использовались методики автоклавного синтеза гидратов в статике и при перемешивании с определением количества образовавшегося гидрата по падению давления. Морфология растущих гидратов изучалась в статических условиях в автоклаве с возможностью видеонаблюдения через верхнее окно. Процессы нуклеации исследовались при постоянной температуре в 12-ячеечном аппарате, позволяющим

фиксировать момент гидратообразования в каждой из ячеек по тепловому эффекту реакции гидратообразования. Установка обеспечивала получение для каждого из образцов достаточных наборов данных для их дальнейшей статистической обработки.

Расчет количеств образовавшегося гидрата проводился из известных температуры, давления и газового объема в автоклаве с использованием уравнения состояния для соответствующих газов. Обработка полученных данных по нуклеации производилась через построение функций распределения (функций выживания) для всех исследуемых образцов. Вычисление скоростей нуклеации также производилось с помощью определённых ранее распределений по известным в литературе и многократно опробованным в нашей лаборатории методикам.

Положения, выносимые на защиту:

1. Гуминовые кислоты могут быть использованы для промотирования реакции образования гидрата метана.
2. Новый механизм роста газового гидрата метана из растворов гуминовых кислот, заключающийся в росте гидратной пленки по поверхности раздела жидкость – газ с последующим ростом рыхлой гидратной массы.
3. Материал стенок реактора оказывает наибольшее влияние на скорость нуклеации гидратов метана и углекислого газа.
4. Добавки гуминовых кислот и SDS оказывают меньшее влияние на нуклеацию гидратов в сравнении с добавками катионных ПАВ.
5. Предположения о возможном неклассическом механизме нуклеации газовых гидратов.

Степень достоверности результатов исследований.

Достоверность полученных результатов обеспечивается согласованностью экспериментальных данных, полученных комплексом независимых физико-химических методов исследования. Корректность измерений, проведенных каждым методом, была проверена на ранее изученных системах. Составы полученных гуминовых кислот согласуются с известными из литературы данными.

О достоверности и значимости основных результатов работы также говорит их опубликование в отечественных и международных рецензируемых журналах и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы были представлены на Конкурсе научных работ молодых учёных, посвящённый 85-летию д.х.н., профессора Станислава Васильевича Ларионова (Новосибирск, ИНХ СО РАН, 2021 г.; диплом 3-ей степени за устный доклад), X международной конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2023 г.), Первой Российской Газогидратной Конференции (Листвянка, 2024 г.), конкурсе на премию им. академика А.В. Николаева за успехи в научной работе в 2024 году (ИНХ СО РАН).

Публикации по теме диссертации. Основные результаты работы опубликованы в 6 публикациях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, из них 2 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 4 – в зарубежных рецензируемых журналах; все публикации входят в перечень журналов, индексированных в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 4 докладов.

Личный вклад автора. Автор лично готовил практически все образцы используемых в данной работе растворов, лично проводил все эксперименты по исследованию нуклеации и роста газовых гидратов; участвовал в сборке экспериментальных установок для последующих экспериментов совместно с соавторами и сотрудниками лаборатории. Автор самостоятельно осуществлял сбор и обработку литературных данных, проводил все необходимые расчёты и анализ экспериментальных данных. Расшифровка и интерпретация полученных данных, а также подготовка научных статей в рамках данной работы проводилась совместно с соавторами и научным руководителем.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертационная работа соответствует п.7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация», п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.» и п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Структура и объем диссертации. Общий объем работы составляет 113 страниц, включая 48 иллюстраций и 12 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 174 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, изложена научная новизна работы с точки зрения теоретической и практической значимости, сформулированы цель и задачи исследования, представлены положения, выносимые на защиту, приведена информация о личном вкладе автора в исследовательской работе.

В **первой главе** диссертации представлен литературный обзор, посвященный газовым гидратам и истории их изучения. Рассмотрены процессы нуклеации и роста газовых гидратов, изучение которых потенциально важно для развития газогидратных технологий, в частности, технологий хранения и транспортировки газов. Рассмотрены вещества, применяющиеся в качестве промоторов и ингибиторов образования газовых гидратов. Кроме того, проведен анализ работ, которые посвящены применению и использованию гуминовых кислот в различных областях.

Во **второй главе** описана методика приготовления и характеристики использованных в работе гуминовых кислот. Дано описание хода экспериментов, посвященных изучению роста, нуклеации и морфологии образующихся газовых гидратов. Представлены схемы экспериментальных установок, описаны методы расчётов количества образовавшихся гидратов и методы расчётов скоростей нуклеации.

Третья глава посвящена обсуждению полученных в ходе работы результатов и разделена на четыре части.

Характеризация образцов гуминовых кислот

Образцы гуминовых кислот, используемых во всех экспериментах, были получены из бурых углей Итатского месторождения Красноярского края по методике ступенчатой экстракции щелочным раствором. В работе использовались гуминовые кислоты двух концентраций: 0.11 % и 0.50 % масс. (далее везде эти растворы будут сокращённо именоваться как ГК 0.1 масс. % и ГК 0.5

масс. %). Концентрации были установлены по сухому остатку после выпаривания раствора гуминовых кислот.

Для характеристики полученных гуминовых кислот использовали CHN анализ, ИК спектроскопию и кислотно-основное титрование для определения концентраций поверхностных функциональных групп в коллоидных растворах гуминовых кислот. Полученные результаты по всем анализам гуминовых кислот сравнивали с исходным бурым углём и доступными из литературы данными. Как видно из данных CHN анализа (таблица 1), наблюдается существенное снижение содержания углерода в образцах гуминовых кислот в сравнении с исходным образцом угля, что может быть связано с частичным растворением короткоцепочечных гуминовых кислот с высоким содержанием ароматических и насыщенных кислородом функциональных групп при выбранном нами значении pH экстракции равным 8. По этой же причине можно увидеть более высокое содержание кислорода в обоих образцах гуминовых кислот в сравнении с исходным бурым углём.

По ИК спектрам, представленным на рисунке 1, отчётливо видно появление полосы при 2062 см^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O})_{\text{цетен}}$) и отчетливые изменения полос 1610 и 1402 см^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ароматические}}$) в спектрах, что подтверждает предположение о растворении наиболее легких и реакционноспособных фракций гуминовых кислот с высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп.

Таблица 1. Элементный состав исходного бурого угля и извлечённых из него гуминовых кислот

Материал	Содержание, масс. %										
	C	H	N	O*	S	Si	Ca	Mg	Fe	Na	P
Бурый уголь	54.3	4.4	0.8	26.7	< 0.2	3.6	3.5	0.48	1.36	4.5	0.14
ГК, 0.1 масс. %	43.5	3.6	0.8	42.0	< 0.2	2.4	1.1	0.18	1.02	5.0	0.16
ГК, 0.5 масс. %	46.5	3.8	0.8	38.8	< 0.2	2.1	1.0	0.16	0.92	5.5	0.14

* Содержание O рассчитывается как разница между 100% и количествами других элементов

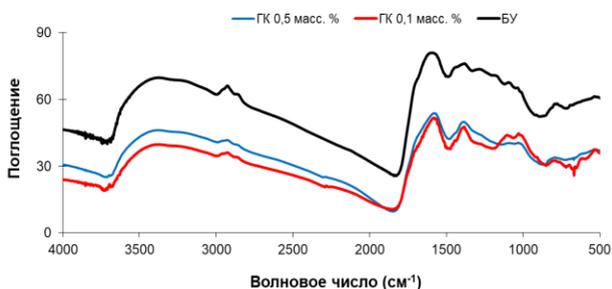


Рисунок 1. Ик-Фурье спектры сырого бурого угля (чёрная линия) и экстрагированных гуминовых кислот с концентрацией 0.1 % масс. (красная линия) и 0.5 % масс. (синяя линия)

Свойства кислотных функциональных групп (КФГ) определяли обработкой кривых потенциометрического титрования с помощью программы ProtoFit 2.1. Полученные данные в сравнении с аналогичными данными для исходного бурого угля, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеризация КФГ в исходном буром угле и экстрагированных гуминовых кислотах

<i>БУ</i>		<i>ГК 0.1 % масс.</i>		<i>ГК 0.5 % масс.</i>	
<i>pK_a</i>	<i>C(мМ/г)</i>	<i>pK_a</i>	<i>C(мМ/г)</i>	<i>pK_a</i>	<i>C(мМ/г)</i>
4.05	0.49	4.13	0.97	4.20	0.129
5.27	0.46	5.26	0.97	5.57	0.229
6.51	0.52	6.27	0.63	6.54	0.132
6.80	0.50				
7.88	0.19	7.62	0.4	7.89	0.129
8.45	0.30	8.91	0.42		
9.89	0.74	10.03	0.95	10.09	0.537
$\sum C$ (КФГ)	3.21	$\sum C$ (КФГ)	4.34	$\sum C$ (КФГ)	1.156

В полученных ГК идентифицировано шесть видов кислотно-основных КФГ, отличающихся друг от друга значениями рКа. Два вида рКа в диапазоне 3.69–5.45 можно отнести к карбоксильным группам в алифатических цепях, другие с рКа в диапазоне 6.3–6.86 соответствуют карбоксильным группам, соединенным с ароматическими кольцами, а последние три вида с более высоким рКа могут быть отнесены к аминной, фенольной и полифенольной группам. Значения рКа совпадают с результатами титрования, полученными ранее для сырого бурого угля, однако можно наблюдать

существенное увеличение концентрации групп для растворов гуминовых кислот, что напрямую связано с предположением о том, что при экстракции из бурого угля при $pH = 8$ происходит растворение наиболее активной фракции ГК. Это предположение также коррелирует с изменениями в ИК спектрах ГК до и после экстракции (рисунок 1) и результатами CHN анализа (таблица 1).

Таким образом, были получены и охарактеризованы образцы гуминовых кислот, использовавшиеся далее во всех экспериментах. По итогу проведённой характеристики показано, что образцы ГК более насыщены кислородсодержащими функциональными группами в сравнении с исходным бурым углём, из которого были получены образцы ГК.

Влияние гуминовых кислот на рост гидрата метана

В данной части работы было изучено образование гидратов метана из растворов гуминовых кислот в условиях без перемешивания и при перемешивании. Данные сравнивались с результатами по растворам додецилсульфата натрия (наиболее часто используется в качестве поверхностно-активного вещества для ускорения реакций образования газовых гидратов) и с чистой водой. В обоих типах экспериментов, в случае с чистой водой рост гидрата идёт медленно и количество образовавшегося гидрата очень мало (около 4 % от максимально возможного в статических условиях и около 16 % при перемешивании). В опытах с гуминовыми кислотами степень превращения воды в гидрат превышала во всех случаях 70 % от теоретически возможного (рисунки 2 и 3), что сравнимо с раствором додецилсульфата натрия.

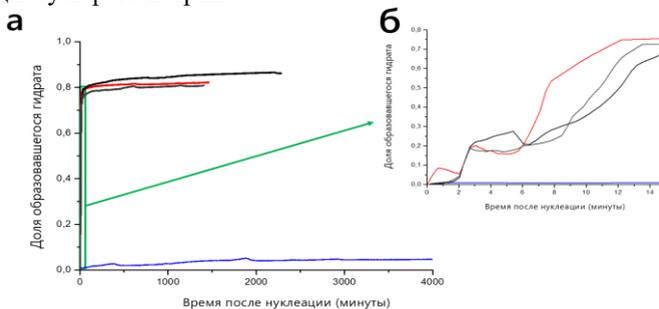


Рисунок 2. Зависимость доли превратившейся в гидрат воды от времени для всех исследованных растворов без перемешивания спустя: а) сутки и более после нуклеации; б) 15 минут после нуклеации. Синий цвет кривой соответствует образцу с водой, красный – SDS, чёрный и серый – образцам ГК

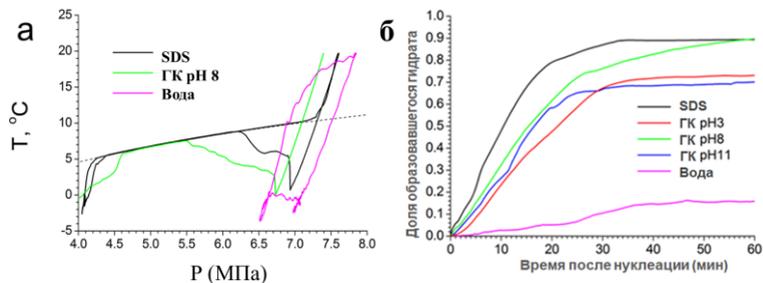


Рисунок 3. а) P - T кривые, полученные в экспериментах по получению гидрата метана из воды и 0.1 масс. % водных растворов SDS и ГК при перемешивании со скоростью 200 об/мин (штриховой линией показана равновесная кривая для гидрата метана); б) зависимость доли превратившейся в гидрат воды от времени для всех исследованных растворов

По окончании процесса гидрат из растворов ГК и SDS представлял собой рыхлую и пористую массу (рисунок 4), легко крошился, а объём полученного гидратного блока превышал объём исходного раствора не менее чем в три раза. Такой тип гидратообразования неоднократно наблюдался для растворов различных ПАВ и в представленных экспериментах был экспериментально подтверждён для гуминовых кислот.



Рисунок 4. Реакционная ячейка после экспериментов без перемешивания с а) водой; б) SDS; в) гуминовой кислотой

Показано, что добавки гуминовых кислот могут выступать в качестве добавки, промотирующей (ускоряющей) реакцию образования гидрата метана поверхностно-активного вещества в статических условиях и при перемешивании. При извлечении полученного гидрата он представлял собой рыхлую и пористую массу. Всё это характерно для растворов различных ПАВ, что также было

продемонстрировано в данной работе на примере додецилсульфата натрия. Были продемонстрированы высокие степени превращения воды в гидрат при использовании растворов гуминовых кислот, что делает актуальным использование этих растворов при наработке больших количеств гидратов.

Влияние гуминовых кислот на нуклеацию газовых гидратов

Все экспериментальные результаты представлены в виде кривых выживаемости, то есть зависимостей $-\ln(1-N/(N_0+1))$ от времени t , где N - число образцов, в которых к моменту времени t образовался гидрат, а N_0 - общее число исследованных образцов. Практически все экспериментальные кривые имеют сложную форму. В первом приближении, каждую из кривых можно представить, как состоящую из двух (иногда более) линейных участков с точкой излома между этими участками.

Всего было выполнено 3 серии экспериментов. В первой серии работ проводились эксперименты в ячейках из разного материала (тефлон, сталь и стекло). Вторая серия работ проводилась с растворами гуминовых кислот (в сравнении с водой и SDS) при разных значениях pH, так как известно, что в растворах агрегация гуминовых кислот сильно зависит от pH. Третья серия экспериментов проводилась с разным типом ПАВ (анионным, неионогенным и катионным), чтобы проверить, имеется ли влияние на нуклеацию от выбора типа поверхностно-активного вещества.

При нуклеации гидрата метана в тефлоновых ампулах во всех случаях скорость нуклеации на первом участке изменялась в пределах $17 \cdot 10^{-3} - 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ (рисунок 5). В экспериментах со стальными и стеклянными ячейками соответствующий диапазон для первого участка составляет $2.6 \cdot 10^{-3} - 0.12 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, то есть значительно ниже, чем в экспериментах с тефлоновыми ячейками. Эти данные показывают, что материал стенки существенно влияет на скорость нуклеации гидратов метана. Скорости зародышеобразования на тефлоне оказались примерно на порядок выше, чем на стекле и стали.

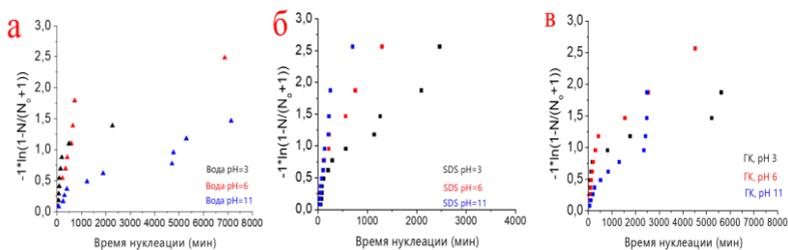


Рисунок 5. Графические зависимости $-\ln(1-N/(N_0+1))$ от времени для нуклеации гидрата метана: а) в воде при трех значениях pH; б) 0,1 масс. % растворах SDS при трех значениях pH; в) 0,1 масс. % растворах гуминовых кислот при трех значениях pH; в экспериментах использованы ячейки из нержавеющей стали 12X18Н10Т; в экспериментах использованы ячейки из тефлона

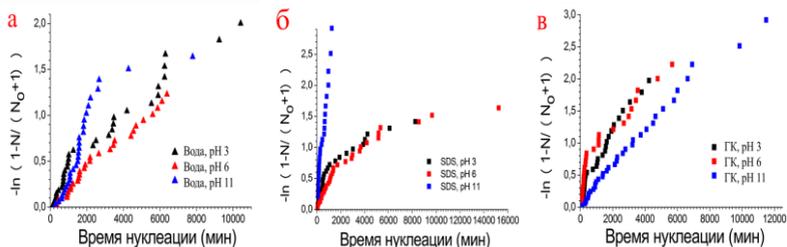


Рисунок 6. Графические зависимости $-\ln(1-N/(N_0+1))$ от времени для нуклеации гидрата метана: а) в воде при трех значениях pH; б) 0,1 масс. % растворах SDS при трех значениях pH; в) 0,1 масс. % растворах гуминовых кислот при трех значениях pH; в экспериментах использованы ячейки из нержавеющей стали 12X18Н10Т

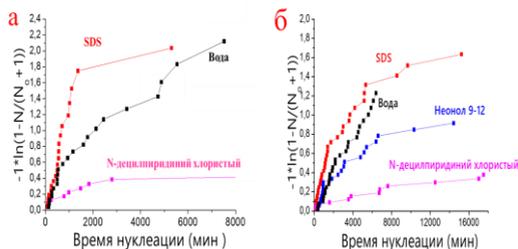


Рисунок 7. Графические зависимости $-\ln(1-N/(N_0+1))$ от времени для нуклеации гидрата метана в чистой воде и 0,1 масс. % растворах ПАВ в ячейках из: а) боросиликатного стекла; б) нержавеющей стали

Как видно из рисунка 6, добавка ионных компонентов несколько увеличивает скорость нуклеации гидрата метана, предположительно за счет появления нового механизма нуклеации – на ионных центрах. При экспериментах в стальных ампулах, добавка гуминовых кислот при pH 3 и 6 (рисунок 6в) на первом участке кривой увеличивает скорость нуклеации примерно на порядок в сравнении с чистой водой. При pH 11 значение скорости нуклеации практически не отличается от исходного раствора без добавок ПАВ (чистая вода). Вероятно, такая зависимость скорости нуклеации от pH может объясняться добавлением к уже имеющимся в образцах центрам нуклеации новых центров – образующихся в кислых и нейтральных растворах агломератов гуминовых кислот.

Четко выраженная зависимость скорости нуклеации гидрата метана от состава раствора была обнаружена при изучении нуклеации гидрата из растворов анионного (додецилсульфат натрия), неионогенного (неонол 9-12) и катионного (N-децилпиридиний хлористый) ПАВ при нейтральном pH в стальных и стеклянных ячейках (рисунок 7). Видно, что при переходе от анионного к катионному ПАВ происходит резкое замедление нуклеации гидрата метана.

При нуклеации гидратов углекислого газа в тефлоновых ячейках существенного влияния добавки додецилсульфата натрия в сравнении с чистой водой не наблюдается. В то же время, добавки гуминовых кислот при стартовых величинах pH 6 и 11 ускоряют нуклеацию (рисунок 8). Скорость нуклеации при pH 3 здесь выпадает, она заметно ниже, чем для чистой воды. По всей видимости, сложность кривых и их анализа аналогичны ситуации с нуклеацией гидрата метана в тефлоновых ячейках. Снова наибольшее влияние на процесс нуклеации оказывает материал стенки реактора и, возможно, его предыстория, поэтому на кривых выживания наблюдать эффект от добавок ГК и SDS в сравнении с водой не представляется возможным. При изменении pH растворов гуминовых кислот в аналогичных экспериментах однозначной зависимости не было обнаружено. По всей вероятности, это может быть связано всё с тем же преобладающим влиянием стенки реактора на процесс нуклеации, а также сложным составом гуминовых кислот, где наличие большого количества функциональных групп блокирует возможные центры нуклеации гидрата CO_2 даже при изменении ионной силы растворов.

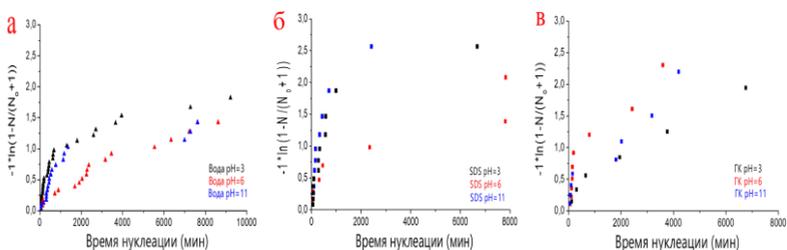


Рисунок 8. Графические зависимости $-\ln(1-N/(N_0+1))$ от времени для нуклеации гидрата углекислого газа: а) в воде при трех значениях pH; б) 0.1 масс. % растворах SDS при трех значениях pH; в) 0.1 масс. % растворах гуминовых кислот при трех значениях pH; в экспериментах использованы ячейки из тефлона

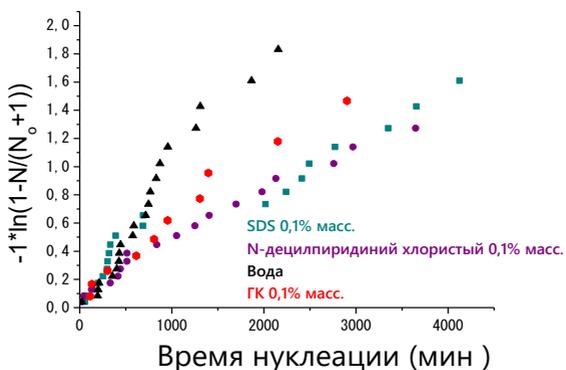


Рисунок 9. Графические зависимости $-\ln(1-N/(N_0+1))$ от времени для нуклеации гидрата углекислого газа в воде, 0.1 масс. % растворах SDS и 0.1 масс. % растворах N-децилпиридиния хлористого; в экспериментах использованы ячейки из нержавеющей стали

Эксперименты в ячейках из нержавеющей стали для гидрата углекислого газа было решено провести с исходными растворами без изменения pH (примерно 6 для всех растворов). В ячейках из нержавеющей стали можно отметить тенденцию к небольшому снижению скоростей нуклеации в ряду вода – раствор SDS – раствор ГК – раствор N-децилпиридиния хлористого (рисунок 9). Наблюдавшееся для метана существенное влияние добавок ПАВ

отсутствует. Таким образом, влияние добавок на нуклеацию гидрата углекислого газа принципиально отличается от влияния метана.

В целом, для гидратов углекислого газа абсолютные скорости нуклеации оказались близки к таковым для скоростей нуклеации гидрата метана. Особенности формы кривых нуклеации гидрата углекислого газа такие же, как для гидрата метана, большинство кривых характеризуется уменьшением скорости нуклеации со временем. Как и в случае нуклеации гидрата метана, скорости нуклеации гидрата углекислого газа наиболее чувствительны к материалу стенок ячейки. В то же время, нуклеация гидрата углекислого газа оказалась практически нечувствительной к добавкам различных ПАВ.



Рисунок 10. Схема факторов, влияющих на нуклеацию исследуемых в работе газовых гидратов

Таким образом, было показано, что наибольшее влияние на скорость нуклеации гидратов метана и углекислого газа оказывает материал стенки реактора. Добавки ПАВ оказывают меньшее влияние на скорость нуклеации, в сравнении с материалом стенок реактора. Обнаружено влияние небольших количеств ионных добавок (кислоты и щёлочи) и агрегации гуминовых кислот в растворе на нуклеацию гидратов. Влияние на нуклеацию гидратов уменьшается в ряду стенки реактора – добавка ПАВ – изменение pH раствора (рисунок 10).

Влияние гуминовых кислот на морфологию растущих газовых гидратов

Для понимания процесса гидратообразования из растворов ПАВ необходимо тщательное изучение процесса гидратообразования как на микро-, так и на макроуровне. Поэтому визуальное наблюдение за процессом роста гидрата из растворов ПАВ может быть полезным для понимания механизма этих процессов. В частности, только таким

образом можно получить информацию о моментах и местах начала роста гидрата в используемых автоклавах.

Практически во всех экспериментах с гуминовыми кислотами в стальной ячейке был обнаружен новый, неизвестный ранее механизм образования гидрата метана, который представлен на рисунке 11. Сначала образовывалась гидратная плёнка на межфазной поверхности раствор гуминовой кислоты - газ, а затем, спустя некоторое время, начинался рост рыхлой и объёмной массы гидрата вверх по стенкам реактора. Представленный процесс роста действительно можно считать новым, так как ранее наблюдалось либо образование гидрата метана в виде плёнки гидрата на поверхности раствор-газ (как в случае с водой без добавок), либо образование только рыхлой и объёмной гидратной массы (как в экспериментах с SDS). При использовании тефлоновых ячеек, процесс роста гидрата метана не отличался. Также происходил рост гидратной плёнки на поверхности вода-газ и, затем, рост рыхлой гидратной массы. Таким образом, новый механизм роста гидрата метана был подтверждён для обоих типов ячеек. Кроме того, было показано, что влияние материала стенки реактора на морфологию роста гидратов не обнаруживается.

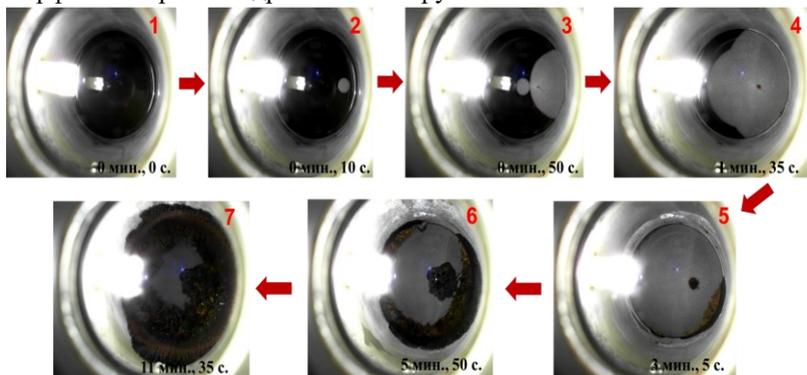


Рисунок 11. Механизм роста гидрата метана из раствора гуминовых кислот в стальном автоклаве на примере одного из экспериментов: рост гидратной плёнки (1-4) и рост рыхлой массы гидрата по стенкам реактора (5-7); временем обозначен момент с начала гидратообразования

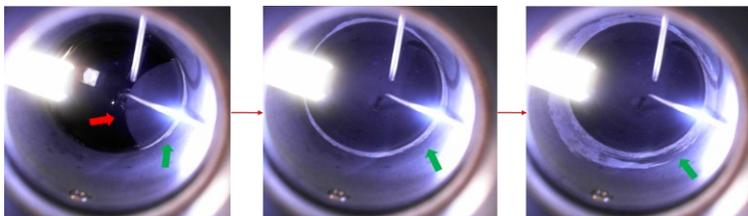


Рисунок 12. Пример роста гидратной плёнки по стенке реактора (показано зелёной стрелкой), начавшийся после образования гидратной плёнки на межфазной поверхности гуминовая кислота – газ (красная стрелка)

Интересное и не наблюдавшееся ранее явление было обнаружено практически во всех проведённых опытах по образованию гидрата метана. Заключается оно в образовании плёнки гидрата на стенках реактора (как видно на рисунке 12), которая либо сопровождала рост плёнки на поверхности жидкость-газ, либо шла с некоторым временным промежутком. По всей видимости, обнаружить данную гидратную плёнку на стенках реактора позволило использование редко используемого способа освещения образцов – при помощи введённого внутрь автоклава светодиода.

В случаях с гидратом углекислого газа, в образцах с водой и с поверхностно-активными веществами (SDS и ГК) образовывалась достаточно плотная гидратная плёнка на границе раздела жидкость газ, которая препятствовала дальнейшему росту объёмной гидратной массы, как в случаях с гидратом метана. Так же, как и в экспериментах с метаном, почти во всех опытах было обнаружено образование гидратной плёнки на стенках используемых ячеек. Помимо этого, из растворов ПАВ (как SDS, так и ГК), спустя достаточно продолжительное время, происходило образование причудливых гидратных структур. Эти структуры представляли собой гидратные «навесы», которые росли со стенок реактора и наклонялись вниз.

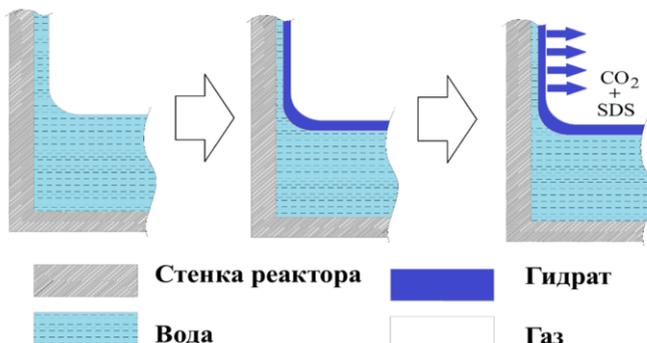


Рисунок 13. Схема роста гидрата на поверхности раздела вода – газ и смачивающей пленке на стенке реактора. Дальнейший рост гидрата на стенках в присутствии SDS

Сделанные наблюдения можно объяснить следующим образом. Мы предполагаем, что на поверхности стенок реактора существуют тонкие смачивающие плёнки воды. Образование гидратов идёт как на межфазной поверхности жидкость-газ, так и на поверхности этих смачивающих плёнок (рисунок 13). И из-за наличия тонкого водяного зазора между стенкой автоклава и образовавшимся гидратом на поверхности плёнки, за счёт капиллярного переноса основного раствора через этот водяной зазор, происходило образование растущих «из стенки» причудливых структур гидратов. Таким образом, продемонстрирована возможность роста гидратов на смачивающих поверхность реактора плёнках воды, что является довольно интересным итогом настоящей работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1) Показано, что добавки гуминовых кислот ускоряют реакцию гидратообразования как в статических, так и в динамических (при перемешивании) условиях, и увеличивают степень превращения воды в гидрат с нескольких процентов для чистой воды до 80-90% для растворов гуминовых кислот. Таким образом, гуминовые кислоты оказывают типичное для поверхностно-активных веществ влияние на процессы роста гидратов.
- 2) Обнаружен новый механизм роста гидрата метана из растворов гуминовых кислот, проходящий в две стадии: (1) рост гидратной

плёнки на поверхности жидкость-газ и, (2) рост рыхлой гидратной массы, выползающей на стенки реактора. Вторая стадия может следовать непосредственно за первой, либо быть отделена временным лагом. Показано, что повышение pH раствора гуминовых кислот приводит к увеличению вероятности роста гидратов в виде пленки и снижению вероятности последовательного или одновременного роста гидратов в виде пленки и рыхлой объёмной массы.

3) Обнаружен новый тип роста гидратов метана и углекислого газа на тонких водных пленках, смачивающих стенки реактора.

4) Показано, что материал стенок реактора оказывает наиболее сильное влияние на скорость нуклеации гидратов, например, в гидрофобном тефлоне скорость нуклеации гидрата метана примерно на порядок выше, чем в гидрофильных стекле и нержавеющей стали.

5) При изучении процессов нуклеации гидрата метана из растворов гуминовых кислот было показано, что при увеличении pH растворов наблюдается тенденция к уменьшению скорости нуклеации гидрата. Вероятнее всего это связано с изменением ассоциации гуминовых кислот в растворах.

6) Переход от анионного ПАВ додецилсульфата натрия к катионному ПАВ N-децилпиридинию хлористому уменьшает скорость нуклеации на порядок. Небольшие количества ионных добавок (кислоты, щелочи) несколько увеличивают скорость нуклеации, по всей вероятности, за счет появления дополнительного механизма нуклеации в поле ионов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1) A. Sagidullin, S. Skiba, T. Adamova A. Stoporev, D. Strukov, S. Kartopol'cev and A. Manakov. Humic Acids as a New Type of Methane Hydrate Formation Promoter and a Possible Mechanism for the Hydrate Growth Enhancement // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2022. – V. 10. - №1. – P. 521–529.

2) T.P. Adamova, D.A. Strukov, A.Y. Manakov, A.N. Nesterov. Acceleration of methane hydrate nucleation by crystals of hydrated sodium dodecyl sulfate // Mendeleev Communications. – 2022. – V. 32. - № 6. – P. 823-824.

3) Strukov D.A., Adamova T.P., Manakov A.Y. Nucleation and Growth of Methane and Carbon Dioxide Hydrates on Wetting Liquid Films // Crystal Growth Design. 2023. - V.23. - № 1. - P. 354-361.

- 4) Dmitry A. Strukov, Andrey Y. Manakov. Nucleation of carbon dioxide hydrate in water with variable salt composition // *Mendeleev Communications*. – 2023. – V. 33. - № 5. – P. 614-615.
- 5) Dmitry A. Strukov, Vyacheslav G. Smirnov, Andrey Y. Manakov. Nucleation of Methane Hydrate in Surfactant Solutions in Cells Made of Teflon, Stainless Steel, and Glass // *Energy and Fuels*. – 2024. – V. 38. - № 17. – P. 16294-16304.
- 6) Dmitry Strukov, Alexey Sagidullin, Sergey Kartopol'cev, Tatyana Rodionova, Andrey Manakov. Investigation of the kinetic Promoting effect of humic acids on the formation of methane hydrate // *Chemical Engineering Science*. – 2025. – V. 309. – 121477. – 10 p.
- 7) Струков Д.А. Нуклеация и рост газовых гидратов в присутствии гуминовых кислот // Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый 85-летию д.х.н., профессора Станислава Васильевича Ларионова. 22 декабря 2021 г. - ИНХ СО РАН.
- 8) Д. А. Струков, А. К. Сагидуллин, С. А. Картопольцев, А. Ю. Манаков. Влияние растворов гуминовых кислот на гидратообразование // X международная конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». 2-6 октября 2023 г. – Томск.
- 9) Д. А. Струков, Т. П. Адамова, А. К. Сагидуллин, А. Ю. Манаков. Нуклеация и рост гидратов метана и диоксида углерода на смачивающих плёнках воды// X международная конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». 2-6 октября 2023 г. – Томск.
- 10) Струков Д.А., Сагидуллин А.К., Картопольцев С.А., Манаков А.Ю. Влияние растворов гуминовых кислот на гидратообразование // Первая Российская газогидратная конференция «РГК 2024». 26-31 августа 2024 г. - посёлок Листвянка.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность и глубокую признательность научному руководителю д.х.н. Манакову Андрею Юрьевичу за помощь в постановке целей и задач исследования, а также за помощь на всех этапах выполнения диссертации. Автор благодарит сотрудников Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН к.х.н. А.П. Зубареву и Н.Н. Комардину за проведение элементного анализа, к.х.н. А.А. Шаповалову за съемку ИК-спектров, а также коллегу А.К. Сагидуллину за помощь в определении концентраций функциональных групп веществ и за помощь на

начальных этапах работы. Автор выражает отдельную благодарность всему коллективу лаборатории клатратных соединений за помощь в работе и обсуждении результатов.

СТРУКОВ Дмитрий Анатольевич

**ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ОБРАЗОВАНИЕ
ГИДРАТОВ МЕТАНА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 18.06.2025.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”
Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 87
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090