

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию "*Влияние гуминовых кислот на образование гидратов метана и углекислого газа*", выполненную Струковым Дмитрием Анатольевичем на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Струкова Дмитрия Анатольевича посвящена изучению влияния растворов гуминовых кислот на нуклеацию и рост газовых гидратов метана и углекислого газа, а также сравнение особенностей нуклеации и роста этих гидратов в присутствии гуминовых кислот и других ПАВ. В настоящее время исследования газовых гидратов ведутся во многих странах мира. Эти исследования связаны не только с большими запасами природного газа находящимися в газогидратной форме, но и с развитием технологий транспорта и хранения природных и техногенных газов в газогидратной форме. Хотя газогидратные технологии обладают существенным практическим потенциалом, их промышленное применение ограничивается рядом проблемами, в частности - низкой скоростью гидратообразования. Эффективным способом решения данной проблемы может стать использование веществ способных влиять на процесс образования газового гидрата. В связи с этим все большее значение приобретает изучение процессов нуклеации и роста газовых гидратов в системах с различными добавками. 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. Все это позволяет утверждать, что **тема диссертационной работы является актуальной.**

Структура диссертации. Работа представлена в виде рукописи, содержащей введение, литературный обзор, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения, основных результатов и выводов, список цитируемой литературы содержащей 174 наименования. Работа изложена на 113 страницах, содержит 48 иллюстрации и 12 таблиц.

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулированы цель работы и поставленные перед автором основные задачи, а также научная новизна и практическая значимость выполненных работ.

В первой главе диссертации проведен анализ ключевых аспектов образования газовых гидратов, включая процессы нуклеации и роста. Особое внимание уделено исследованию различных классов соединений, используемых в качестве промоторов и ингибиторов гидратообразования. Проведен анализ научных работ, посвященных практическому применению гуминовых кислот в различных областях, а также оценен их потенциал

использования в качестве эффективных и экологичных добавок для управления процессами образования газовых гидратов.

Вторая глава содержит описание объектов исследования, описана методика приготовления растворов гуминовых кислот. Дано описание хода экспериментов, посвящённых изучению роста, нуклеации и морфологии образующихся газовых гидратов. Представлены схемы экспериментальных установок, описаны методы расчётов количества образовавшихся гидратов и методы расчётов скоростей нуклеации.

В третьей главе представлены результаты исследований влияния гуминовых кислот на рост, нуклеацию и морфологию газовых гидратов метана и углекислого газа. Установлено влияние материала стенки реактора на скорость нуклеации гидратов метана и углекислого газа.

Научная новизна. 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 плёнке. 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 pH может влиять на активность различных промоторов гидратообразования. В частности, было показано, что при увеличении pH 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 стенке

реактора пленках воды дает основания для развития новых подходов к управлению морфологией растущего гидрата.

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.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты опубликованы в 6 научных статьях, из них 2 статьи в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 4 статьи научных в зарубежных рецензируемых журналах. Все опубликованные статьи входят в перечень журналов индексируемых в системе Web of Science.

Апробация научных результатов. 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).

Тема диссертационной работы **соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия** отрасли химические науки и может быть отнесена к п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация», п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» и п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Автореферат соответствует содержанию диссертации, дает полное представление об актуальности темы, цели и задачах исследования, научной новизне, теоретической и практической значимости результатов исследования, а также об основных заключениях и выводах.

По содержанию диссертации имеются следующие замечания:

1. На рисунке 14 (стр. 53) приведены данные по изменению доли образующегося гидрата во времени для исследуемых растворов в условиях без перемешивания. Однако, на

представленных графиках наблюдаются неожиданные снижения доли гидрата, несмотря на соответствие экспериментальных условий зоне стабильного существования гидратов. С чем может быть связано такое поведение системы?

2. В разделах 3.2.2 и 3.4.1 следовало указать скорости нагрева и охлаждения, при которых проводились исследования процесса разложения гидрата и определения экзо- и эндотермических эффектов.

3. В разделе 3.2.2, для объяснения случаев газовыделения при температурах, незначительно превышающих равновесные при данном давлении, автору рекомендовалось бы выполнить дополнительные исследования кинетики диссоциации газовых гидратов, и оценить влияния погрешности измерений на получаемые результаты.

4. На стр. 58 говорится «Число экспериментов выбиралось таким образом, чтобы обеспечить проведение экспериментов за разумный промежуток времени и, в то же время, минимизировать зависимость формы получаемых кривых зародышеобразования от N_0 .» не совсем понятно чему же на самом деле равно N_0 ?

5. Не совсем понятна новизна механизма роста гидрата метана из растворов гуминовых кислот от ранее установленного в присутствии ПАВ, где рост газового гидрата происходил по стенкам реактора.

6. Поскольку одной из важных характеристик эффективности промоторов газогидратообразования является их влияние на степень конверсии воды или газонасыщенность гидрата, в разделе 3.4.3 следовало бы привести соответствующие данные для исследованных систем, а также указать концентрации веществ в рабочих растворах.

7. В работе присутствуют опечатки, не замеченные диссертантом. Например, на стр. 57 «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», «...на образование *кристаллов* гидратированного SDS...» (стр. 62).

Данные замечания не изменяют общей положительной оценки диссертационной работы и не снижают значимости полученных результатов.

Считаю, что диссертационная работа Струкова Дмитрия Анатольевича «Влияние гуминовых кислот на образование гидратов метана и углекислого газа» является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей решение актуальных научных и практических задач, и соответствует требованиям ВАК, предъявляемых к кандидатским диссертациям, а также требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября

2013 года, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Научный сотрудник, к.х.н.

 / М.Ш. Мадыгулов
11.08.2025

Мадыгулов Марат Шаукатович, кандидат химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории гидратов природных газов Института криосферы Земли - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра Тюменского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук, 625026, Тюменская обл., г. Тюмень, ул. Таймырская, д. 74

тел.: +7 (3452) 688-727

e-mail: marat747@gmail.com

Подпись М.Ш. Мадыгулова заверяю

Ио директора ТюмНЦ СО РАН



/ Н.С. Малыгина

11.08.2025

Я, Мадыгулов Марат Шаукатович, даю согласие на включение своих персональных данных, содержащихся в настоящем отзыве, в документы, связанные с защитой кандидатской диссертации Струкова Дмитрия Анатольевича.