

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

Актуальность темы исследования.

Газовые гидраты находят широкое применение в промышленности. Известны технологические решения с применением газовых гидратов в области опреснения воды, разделения и обезвреживания газов, подготовки огнетушащих смесей, транспортировки энергоносителей, захоронения углекислого газа и др. С каждым годом появляются решения, позволяющие усовершенствовать реакторы и камеры, применяемые на предприятиях. Однако стоимость модификации конструкций довольно высокая. В этой связи важно развивать направление совершенствования рабочих сред за счет придания им определенных свойств. Ключевые затраты в газогидратных технологиях приходятся на этапы синтеза и регазификации. В диссертационной работе Д.А. Струкова представлены результаты решения задачи определения влияния растворов гуминовых кислот на нуклеацию и рост газовых гидратов метана и углекислого газа, а также сравнения особенностей нуклеации и роста этих гидратов в присутствии гуминовых кислот и других ПАВ. Известно, что гуминовые кислоты являются перспективными промолутерами синтеза и регазификации гидратов. Важно было определить конкретные количественные эффекты. Тема диссертационного исследования, безусловно, актуальна.

Структура и содержание диссертационной работы.

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

Во введении обоснована актуальность темы исследования, изложены научная новизна работы и практическая значимость результатов исследований, 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 технологий, в частности, при хранении и транспортировке газов.

Перечислены вещества, применяющиеся в качестве промоторов и ингибиторов образования газовых гидратов. Определена ниша гуминовых кислот.

Во второй главе описана методика приготовления и характеристики использованных в работе гуминовых кислот. Представлены схемы экспериментальных установок, описаны методы расчётов количества образовавшихся гидратов и методы расчётов скоростей нуклеации.

Третья глава содержит результаты диссертационного исследования. Представлены количественные эффекты влияния гуминовых кислот на нуклеацию и рост газовых гидратов метана и углекислого газа.

В заключении сформулированы основные результаты выполненного диссертационного исследования.

Научная новизна.

В работе обоснована применимость нового класса недорогих, экологичных и доступных веществ (гуминовые кислоты, полученные экстракцией из бурых углей) в качестве промоторов процессов образования газовых гидратов. Продемонстрирована возможность роста гидрата на смачивающей стенке реактора водной пленке. Обнаружен 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. Показано, что рН-фактор может влиять на активность различных промоторов гидратообразования. Обосновано, что на процесс нуклеации наибольшее влияние оказывает материал стенок реактора и тип используемого ПАВ.

Теоретическая и практическая значимость.

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 твердом виде, а также разделения газовых смесей. В диссертации представлены экспериментальные данные, которые представляют интерес для последующего построения физических и математических моделей синтеза и регазификации гидратов метана и углекислого газа с активаторами в виде гуминовых кислот. С применением таких моделей можно организовать масштабирование результатов исследований на промышленные условия.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Представленные в работе научные положения, выводы и рекомендации сформулированы на основе результатов проведенных теоретических и экспериментальных исследований с использованием современного

высокоточного оборудования и апробированных экспериментальных методик. Результаты согласуются с современными научными представлениями в области синтеза газовых гидратов с химическими промоторами.

Достоверность результатов исследования.

Достоверность полученных результатов обеспечивается согласованностью экспериментальных данных, полученных комплексом независимых физико-химических методов исследования, удовлетворительной повторяемостью результатов измерений и расчетов, а также корреляциями установленных зависимостей с известными экспериментальными данными других авторов.

Опубликованность и апробация результатов работы. Основные результаты, выводы и заключения по работе опубликованы в рецензируемых научных журналах: 2 статьи в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 4 – в зарубежных рецензируемых журналах, в том числе входящих в 1 квартиль Web of Science. Основные положения диссертации представлены на Конкурсе научных работ молодых учёных, посвящённый 85 - летию д.х.н., профессора Станислава Васильевича Ларионова (г. Новосибирск, ИНХ СО РАН, 2021 г.), X международной конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (г. Томск, 2023 г.), Первой Российской Газогидратной Конференции (п. Листвянка, 2024 г.).

Личный вклад автора.

Личный вклад соискателя заключается в анализе опубликованных данных и формулировании нерешенных в полной мере задач по тематике исследований; разработке экспериментальной методики; планировании и проведении экспериментов, обработке результатов, их интерпретации; подготовке научных статей совместно с соавторами и научным руководителем.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

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.

Соответствие содержания реферата основным выводам и идеям диссертационной работы.

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

Замечания, вопросы и рекомендации по диссертационной работе.

При анализе содержания рукописи и автореферата диссертации сформулированы вопросы и рекомендации:

1. При формулировании защищаемых положений и выводов по работе нет ни одной количественной оценки. Целесообразно было определить полученные в диссертационной работе количественные эффекты и потенциальные диапазоны их усиления.
2. В диссертационном исследовании установлен новый механизм роста гидрата метана из растворов гуминовых кислот, протекающий в две стадии: рост гидратной плёнки на поверхности жидкость–газ; рост рыхлой гидратной массы, выползающей на стенки реактора. Важно в работе привести детальную физическую модель для демонстрации этого механизма схематично и описать ключевые химические взаимодействия. Основным интерес представляют количественные характеристики стадий. Приведенных в диссертации видеок кадров недостаточно. Целесообразно привести другие известные механизмы для наглядной демонстрации отличий. Скорее всего, имеются условия, в которых механизм нуклеации будет меняться или, наоборот, может быть единым для разных промоторов. Наличие такой информации крайне важно для практического использования результатов исследования.
3. Основная выходная характеристика исследованного процесса – время нуклеации гидрата. При выборе промоторов важно также учитывать совокупность других характеристик, например, размеры, форму и структуру агломератов, их стабильность, газонасыщенность, плотность, время регазификации и др. В таком случае важно оценивать эффективность промотора с применением мультикритериальных оценок.
4. По результатам выполненной работы получена большая база с экспериментальными данными. Целесообразно выполнить математическую обработку и обобщение полученных результатов. Получение математических выражений в безразмерных переменных для основных установленных зависимостей характеристик нуклеации гидратов от входных параметров позволило бы переносить результаты на реакторы другого размера и адекватно прогнозировать характеристики процессов в промышленных объемах под конкретные установки и приложения. Неясно, какие эффекты можно будет получить на отличных по размерам и материалам автоклавах.
5. В рукописи и автореферате диссертации представлены графические зависимости без указания доверительных интервалов, что затрудняет анализ повторяемости результатов в серии опытов. Для газогидратных

систем важно акцентированно пояснять, насколько в сериях повторяются результаты измерений и каковы доверительные интервалы.

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

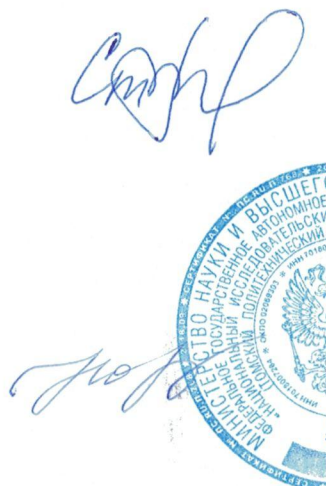
Общее заключение.

Диссертационная работа «Влияние гуминовых кислот на образование гидратов метана и углекислого газа» выполнена на актуальную тему, содержит значимые результаты для физической химии газогидратной нуклеации, является законченной, соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 в действующей редакции. Ее автор Струков Дмитрий Анатольевич достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Стрижак Павел Александрович,
доктор физико-математических наук, профессор
по специальности 1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника,
член-корреспондент РАН,
профессор Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова,
заведующий Лабораторией тепломассопереноса
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»
634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30.
Тел.: +7(3822) 701-777, доп. 1910.
pavelspa@tpu.ru

Подпись П.А. Стрижака заверяю
И.о. ученого секретаря
Национального исследовательского
Томского политехнического университета
Новикова Валерия Дмитриевна



Я, Стрижак Павел Александрович, даю согласие на включение своих персональных данных, содержащихся в настоящем отзыве, в документы, связанные с защитой кандидатской диссертации Струкова Дмитрия Анатольевича.

30 июня 2025 года