

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
ЯКУТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ЯНЦ СО РАН)

ул. Петровского, д. 2, Якутск, 677980 Для телеграмм:
Якутск, НАУКА Факс (4112) 350263, 390525
Телефон (4112) 390500, 390503
E-mail: prezidium@prez.vsn.ru

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федеральный исследовательский центр
учный центр
о отделения
емии наук»,
ческих наук,
профессор, академик РАН
М.П. ЛЕБЕДЕВ
« 9 » 07 2025 г.

09.07.2025 № 297-ДР-2115/612

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН»
Института проблем нефти и газа СО РАН на работу Струкова Дмитрия
Анатольевича «Влияние гуминовых кислот на образование гидратов метана
и углекислого газа», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Одним из процессов кристаллизации, приобретающих все большее внимание исследователей, является процесс получения газовых гидратов. Природные газовые гидраты представляют собой льдоподобные вещества, условия образования и разложения которых зависят от температуры, давления, химического состава реагирующих газа и воды, а также свойств вмещающей гидраты пористой среды. Большой интерес к газовым гидратам связан, в значительной степени, с развитием газогидратных технологий как потенциальных способов хранения, транспортировки и утилизации природных, попутных нефтяных и техногенных газов, а также разделения газовых смесей. Важной частью этих технологий является понимание механизмов процессов получения газовых гидратов, обеспечивающих контроль гидратообразования. Проблемы в реализации гидратных

технологий во многом связаны с низкой скоростью нуклеации и роста гидратов и малыми степенями превращения воды в гидрат.

Одним из способов ускорения процесса гидратообразования и увеличения степени превращения воды в гидрат является использование добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ). Помимо наиболее распространённых в реакциях гидратообразования искусственно полученных синтетических ПАВ, известны также и природные поверхностно-активные вещества, которые потенциально можно использовать в реакциях гидратообразования. В качестве такого рода ПАВ могут выступать гуминовые кислоты. Они являются легкодоступными, широко распространенными, дешевыми веществами, входящими в состав почв, углей, торфа и др., поэтому перспектива их использования в реакциях гидратообразования является вполне реальной. Несмотря на перспективность данного направления исследований, в литературе имеется крайне малое количество публикаций, посвящённых изучению влияния природных ПАВ, в том числе и гуминовых кислот, на образование газовых гидратов. Таким образом, посвященная исследованию влияния гуминовых кислот на процессы нуклеации и роста газовых гидратов диссертационная работа Струкова Д.А. безусловно, **актуальна и имеет фундаментальное и практическое значение.**

Диссертационная работа Струкова Д.А. изложена на 113 страницах, содержит 48 иллюстраций и 12 таблиц. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 174 источника.

Введение содержит комплексное обоснование актуальности исследуемой темы, научную новизну исследования, степень её разработанности, теоретическую и практическую значимость. Определены основные цели и задачи диссертационной работы, сформулированы

положения, выносимые на защиту, а также представлен вклад автора в проведенное исследование.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации. В нём рассматриваются фундаментальные процессы нуклеации и роста газовых гидратов. Особое внимание уделяется различным химическим веществам, используемым как промоторы и ингибиторы гидратообразования, а также исследуется использование гуминовых кислот в разных областях науки и отраслях сельского хозяйства. Обзор литературы охватывает 174 источника, из них 96 (55 %) – источники за последние 10 лет.

Вторая глава посвящена описанию использованных в работе экспериментальных методик. В ней детально описана методика приготовления растворов гуминовых кислот, использованных в исследовании. Представлено подробное описание экспериментальных процедур, направленных на изучение процессов роста, нуклеации и морфологических особенностей газовых гидратов. Глава включает схемы экспериментальных установок и математические методы расчета количества образовавшихся гидратов и скоростей нуклеации.

Третья глава посвящена описанию полученных результатов и состоит из четырёх разделов.

В первом разделе обсуждается описание и характеристика использовавшихся в работе гуминовых кислот.

Второй раздел посвящён влиянию гуминовых кислот на рост газовых гидратов метана. В нём подробно рассмотрены результаты влияния гуминовых кислот на рост гидрата метана в условиях без перемешивания и при перемешивании.

В третьем разделе рассмотрено влияние гуминовых кислот и некоторых других ПАВ на процесс нуклеации гидратов метана и углекислого газа.

В четвёртом разделе рассмотрено влияние гуминовых кислот на морфологию растущих газовых гидратов метана и углекислого газа в сравнении с водой и додецилсульфатом натрия.

Используемые в работе гуминовые кислоты были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, CHN анализа и кислотно-основного титрования для определения концентраций кислотно-основных групп. В ходе работы было показано, что растворы гуминовых кислот можно эффективно использовать для технологий, где необходимо большое количество образовавшегося гидрата, а также добавки гуминовых кислот можно достаточно эффективно использовать в качестве промоторов гидратообразования в процессах нуклеации газовых гидратов. Был обнаружен новый неизвестный ранее механизм роста гидрата метана для гуминовых кислот, проходящий в два этапа с образованием гидратной плёнки и объёмной массы газового гидрата. Исследовано влияние различных ПАВ на морфологию роста гидратов в сравнении с чистой водой без добавок. В общем, в ходе исследований были получены результаты, позволяющие по-новому взглянуть на процессы роста, морфологию и динамику нуклеации газовых гидратов.

В конце диссертации приведены **«Заключение»** и **«Основные результаты и выводы»**, сформулированные диссертантом по результатам проведенного им исследования. Они обоснованы и отражают основные результаты диссертационной работы Д.А. Струкова.

Научная новизна проведенного исследования не подлежит сомнению. В работе впервые была исследована применимость нового класса веществ (гуминовые кислоты, полученные экстракцией из бурых углей) в качестве промоторов процесса образования газовых гидратов. 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. Впервые были показаны: возможность

образования газовых гидратов на стенках экспериментальных реакторов; возможность образования гидратных плёнок на стенках стального автоклава (для гидрата метана) и образования гидратных образований, растущих со стенок автоклава (для гидрата углекислого газа). В работе подробно рассмотрено влияние различных факторов на процесс нуклеации газовых гидратов. Было показано, что на процесс нуклеации наибольшее влияние оказывают материал стенок реактора и тип используемого ПАВ.

Представленное исследование имеет большое **практическое значение**. Полученные в данной работе результаты могут иметь интерес для разработчиков газогидратных технологий, поскольку растворы гуминовых кислот могут стать веществами, которые будут обеспечивать быстрые нуклеацию и рост газовых гидратов. Однако, учитывая полученные в данной работе важные результаты о меньшем влиянии добавок различных ПАВ в сравнении с материалом стенок реактора, в дальнейших работах необходимо будет грамотно подбирать условия для успешного протекания процесса гидратообразования.

В результате проведенного анализа текста диссертации и автореферата Струкова Д.А. можно утверждать, что **цель работы**, сформулированная во **Введении**, автором **достигнута**. Сделанные соискателем **заключение и выводы** аргументированы и достоверны. Они отражают объём, научную новизну и практическую значимость проведенного диссертационного исследования.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, из них 2 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 4 – в зарубежных журналах, входящих в Перечень ВАК. Все эти публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Результаты работы также представлены на 3 российских и международных конференциях. Количество и уровень публикаций Струкова

Д.А. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Помимо несомненных достижений, имеются следующие **вопросы и замечания по работе:**

Вопросы:

- 1) На стр. 41 диссертации написано: «Для приготовления гуминовых кислот использовали механохимически обработанный на планетарной мельнице АГО-2 бурый уголь», а на стр. 9 автореферата: «Образцы гуминовых кислот, используемых во всех экспериментах, были получены из бурых углей Итатского месторождения Красноярского края по методике ступенчатой экстракции щелочным раствором». Далее на стр. 48 диссертации сравниваются использовавшиеся в работе гуминовые кислоты, полученные путем ступенчатой экстракции, с бурым углем, из которого они были получены. Ниже по тексту диссертации в подглаве «3.1. Характеризация образцов» используются два термина «исходный бурый уголь» и «сырой бурый уголь». Что понимается под этими терминами, поскольку далее сравниваются элементный состав (табл. 3, ИК-Фурье спектры угля и гуминовых кислот (рис. 13), концентрации кислотно-основных поверхностных функциональных групп (табл. 5), выделенных из этого угля?
- 2) На стр. 45. диссертации написано: «Время нуклеации рассчитывалось как промежуток времени между моментом, когда раствор становился метастабильным относительно образования гидрата, и моментом начала теплового эффекта». Далее в следующем абзаце: «Для обработки полученных данных в ходе данной части экспериментов строились кривые нуклеации (кривые выживания), для построения которых определялись времена индукции для каждого образца...». Чем отличаются времена нуклеации и индукции? Как выбиралась точка начала отсчета времени нуклеации на рис. 11? В диссертации и автореферате не приведены времена индукции в процессе образования гидратов метана и углекислого газа.

3) На стр. 48 диссертации и стр. 10 автореферата обсуждаются результаты, приведенные в таблицах 3 диссертации и 1 автореферата, и говорится, что «...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 рН экстракции равным 8. По этой же причине мы можем увидеть более высокое содержание кислорода в обоих образцах ГК в сравнении с исходным БУ». Если в данном случае «исходным образцом угля» считается механоактивированный уголь, тогда объяснение снижения содержания углерода в образцах гуминовых кислот в сравнении с исходным образцом угля является не совсем корректным, поскольку при механохимической активации могли разорваться связи С-С в макромолекуле гуминовых кислот.

4) В работе [140], на которую ссылается автор в диссертации, также уголь Итатского месторождения был подвергнут механохимической активации (МА). Авторы работы [140] пришли к выводу, что МА в использованных условиях не приводит к деградации макромолекул гуминовых кислот, а увеличивает растворимость более крупных молекул. Однако, в работе [140] время МА составляло 2 мин при том же ускорении мелющих тел. Возможно, более длительное время МА могло привести к разрыву связей С-С в макромолекуле гуминовых кислот. Сравнивались ли элементные составы образцов бурого угля Итатского месторождения, подвергнутые механоактивации в течение 10 мин с данными работы [140]?

5) На рисунках 13 диссертации (стр. 49) и 1 автореферата (стр. 11) приведены ИК-Фурье спектры сырого бурого угля и экстрагированных из этого угля гуминовых кислот. В описании спектров, написано: «Появление полосы при 2062 см^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O})_{\text{цетен}}$ и $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})_{\text{ален}}$)...». Как можно объяснить расшифровку спектра, если в этой области не наблюдается пика при 2062 см^{-1} ?

6) На стр. 52 диссертации приведено: «Выбор именно этого раствора был связан с тем, что ранее сотрудниками нашей лаборатории уже исследовались растворы гуминовых кислот, и на предварительных экспериментах было показано, что экстракт при pH 8, выделенный из бурого угля, показал наибольшую активность в экспериментах по исследованию нуклеации». Отсутствуют ссылки на работы сотрудников, поэтому нет возможности подтвердить данное высказывание.

7) Стр. 53 диссертации, стр. 12 автореферата, рисунки 14б и 2б, соответственно. В названии рисунков приведены соответствия цвета кривой и образцов, использованных при получении гидратов. Каким кривым соответствуют образцы ГК с концентрациями 0.1 % масс. и 0.5 % масс., обозначенные на рисунках черной и серой линиями?

8) На стр. 57 диссертации написано «Часть из представленных в этом разделе данных была использована в уже упомянутой выше статье [147], в которой подробно рассмотрены результаты, полученные в представленных экспериментах в статических условиях. Часть данных, посвящённая экспериментам в условиях перемешивания, была использована в опубликованной и вышедшей в 2025 году публикации [147]». В данном случае речь идет об одной и той же публикации или в тексте опечатка?

9) На стр. 59 диссертации и на стр. 15 автореферата в названиях рисунков читаем: «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**». Требуется уточнить, какие ячейки были использованы в экспериментах?

10) На стр. 64 диссертации: «На основе данных этой исследовательской работы, одним из сотрудников нашей лаборатории (к.х.н. Смирновым Вячеславом Геннадьевичем) была представлена математическая модель,

описывающая протекание процесса нуклеации по неклассическому двухстадийному пути. Данная модель предсказывает возможность как уменьшения, так и увеличения скорости нуклеации со временем даже при нуклеации гидратов на единственном типе центров». Так как отсутствуют ссылки на работы В.Г. Смирнова, то невозможно оценить адекватность и верификацию представленной модели.

Там же: «В рамках предложенной модели данное явление может быть связано с повышенным содержанием промежуточного состояния в только что растаявшей воде». Что означает словосочетание «повышенное содержание промежуточного состояния»?

11) На стр. 76 диссертации приведены рисунки 32 и 33, которые в тексте диссертации не упоминаются и не обсуждаются. Однако рисунок 32 в виде рисунка 11 обсуждается в автореферате. Почему обсуждение результатов эксперимента не приведено в диссертации, тогда как оно представлено в автореферате?

12) На стр. 81 диссертации читаем: «Чтобы установить частоту реализации того или иного варианта роста гидратов, были проведены три серии из 12 независимых экспериментов с растворами ГК (значения pH 3, 8 и 11) методом термического анализа». Какой метод термического анализа был использован в работе?

13) На стр. 82 диссертации написано: «На тепловых кривых эти четыре случая отражены следующим образом: отсутствие тепловых эффектов, случай (а); наличие одного или нескольких слабых тепловых эффектов, случай (б); появление слабого теплового эффекта (эффектов), за которым следует сильный эффект с определенной задержкой по времени, случай (в); наличие единичного сильного эффекта, случай (г). В таблице 11 приведены результаты распределения тепловых экспериментов в соответствии с описанными выше вариантами тепловых кривых». Во-первых, о каких «тепловых кривых» идет речь? Во-вторых, почему не приведены эти

«тепловые кривые» в диссертации, на основании которых описываются случаи а-г? В-третьих, что означают «тепловые эксперименты»?

Замечания:

- 1) На стр. 7 диссертации и стр. 5 автореферата в первой задаче написано: «получить различные фракции гуминовых кислот из бурого угля посредством ступенчатой экстракции...». По сути дела, в работе ступенчатой экстракцией выделена одна фракция гуминовых кислот, из которой далее были приготовлены 2 раствора гуминовых кислот с разными концентрациями. Можно было более внимательно отнестись к формулировке задачи.
- 2) В заключении диссертации (стр. 97) и в основных результатах и выводах диссертации и автореферата (стр. 99 и стр. 21, соответственно) написано, что степени превращения воды в гидрат составляют в целом до 80-90%. Но численных данных как в диссертации, так и в автореферате не приводятся.
- 3) Также можно отметить отсутствие ссылок на некоторые части рисунков, например, рис. 37 (стр. 79 диссертации) состоит из 8 отдельных фото, обозначенных а, б, в, г, д, е, ж, з. Однако в тексте диссертации есть ссылки только на рис. 37б, 37в и 37ж. Если описание процесса роста гидрата метана возможно на основании 3 фото, тогда зачем приводить 8 отдельных фото на рисунке?
- 4) На стр. 79 диссертации в подрисуночной подписи рис. 37 приводятся времена начала роста, образования гидратной пленки и т.д. в виде $t = 0$ мин., 0 с. или $t = 12$ мин., 20 с., то есть минуты и секунды отделены запятыми. Во избежание таких ошибок можно было привести время только в секундах.
- 5) По тексту диссертации и автореферата имеются грамматические, орфографические, пунктуационные, речевые, стилистические и графические ошибки. Например, на стр. 65 диссертации в названии подзаголовка 3.3.2 читаем: «Изучение влияние гуминовых кислот на нуклеацию гидрата углекислого газа».

б) Иллюстративные материалы и таблицы должны быть помещены сразу же после первого упоминания в тексте или, если на текущей странице нет места, то на следующей странице. Однако много рисунков помещены в текст до их упоминания. В диссертации это рисунки 3, 17, 22, 25, 26, 29, 30, 37, 39, 41, 45; табл. 7, в автореферате – 6, 7, 9 10, 12, 13. На стр. 73 диссертации имеется ссылка на таблицу 12, которая приведена на стр. 84.

Сделанные замечания не влияют на общую, достаточно высокую оценку представленной диссертации.

Диссертационное исследование Струкова Дмитрия Анатольевича является завершенной научно-исследовательской работой, которая 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.

Диссертационная работа «Влияние гуминовых кислот на образование гидратов метана и углекислого газа» по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции от 25.01.2024 г.), а её автор, Струков Дмитрий Анатольевич, безусловно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Д.А. Струкова была заслушана на семинаре лаборатории техногенных газовых гидратов ИПНГ СО РАН – обособленного подразделения ФГБУН ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН» 20 июня 2025 года (протокол №3 от 20.06.2025 г.), отзыв на диссертационную работу

заслушан и утвержден на семинаре лаборатории техногенных газовых гидратов (протокол № 4 от 04.07.2025 г.).

Отзыв подготовил:

кандидат химических наук (02.00.13), ведущий научный сотрудник
лаборатории техногенных газовых гидратов

Калачева Людмила Петровна



07.07.2025 г.

Подпись Калачевой Л.П. ЗАВЕРЯЮ

Начальник отдела управления персоналом,
документации и архива ЯНЦ СО РАН



Е.В. Медвинская

677980, г. Якутск, ул. Петровского, д.2

+7 (4112) 39-00-25, <http://www.prez.ysn.ru/>