

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН

К.А. Брылев

« 19 » 05

2025 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Струкова Дмитрия Анатольевича на тему «Влияние гуминовых кислот на образование гидратов метана и углекислого газа» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена в Лаборатории клатратных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с октября 2021 г. по настоящее время Струков Дмитрий Анатольевич обучается в очной аспирантуре ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева» Сибирского отделения Российской академии наук, с ноября 2021 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории клатратных соединений ИНХ СО РАН. В 2021 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.04.01 «Химия (магистратура)».

Справка о сданных кандидатских экзаменах выдана ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева» 17 апреля 2025 года.

Научный руководитель – доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий Лаборатории клатратных соединений ИНХ СО РАН Манаков Андрей Юрьевич.

На семинаре отдела присутствовали: 54 сотрудника отдела и приглашенные, в том числе 8 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н., профессор РАН Басова Т.В., д.х.н., доцент Костин Г.А., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н., профессор Миронов И.В., д.х.н. Миронов Ю.В., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., доцент Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н.), 5 докторов наук (д.х.н. Гущин А.Л., д.х.н. Булавченко А.И., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Манаков А.Ю., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 32 кандидата наук (к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Васильченко Д.Б., к.х.н. Баширов Д.А., к.х.н. Баранов А.Ю., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Вегнер М.В., к.х.н. Виноградова К.А., к.х.н. Воротников Ю.А., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Воробьева С.Н., к.х.н. Гаркуль И.А., к.х.н. Гайфулин Я.М., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Завахина М.С., к.х.н. Клямер Д.Д., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Лысова А.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Макаренко А.М., к.х.н. Руднева Ю.В., к.х.н. Родионова Т.В., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Поповецкий П.С., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Плюснин П.Е., к.х.н. Сеница Д.К., к.х.н. Самсоненко Д.Г., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Филатов Е.Ю., к.х.н. Харламова В.Ю., к.х.н. Уланчиков А.А.).

Слушали: доклад соискателя Струкова Дмитрия Анатольевича по диссертационной работе «Влияние гуминовых кислот на образование гидратов метана и углекислого газа».

Рецензент – доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник, заведующий Лаборатории химии летучих координационных и металлоорганических соединений ИНХ СО РАН Басова Тамара Валерьевна.

Вопросы задавали: д.х.н. Булавченко А.И. (Уступают ли гуминовые кислоты по всем своим параметрам додецилсульфату натрия? Уступают ли они ему по цене?); д.х.н. Миронов И.В. (Есть ли какие-то подходы к моделированию рассмотренных процессов нуклеации и роста газовых гидратов?); д.х.н. Костин Г.А. (Эффекты, связанные с наличием ионов в растворе, у вас как-то детектируются или это литературные данные? Определяли ли наличие катионов металлов в выделенных растворах гуминовых кислот? Как удаляли катионы металлов? Подготовка гуминовых кислот на этапе приготовления всё-таки играет существенную роль?); к.х.н. Коковкин В.В. (Исследовали ли влияние параметров реактора на характеристики исследуемых процессов? Или ваши ячейки были одного размера? Как влияет размер ячеек на процесс нуклеации?); д.х.н. Гушин А.Л. (Влияют ли гуминовые кислоты на состав конечного гидрата? Могут ли они встраиваться в каркас структуры гидрата?); д.х.н. Потапов А.С. (Можно ли ведь где-то приобрести гуминовые кислоты от каких-либо производителей с неизменным составом от партии к партии? Покупали ли вы исследуемые гуминовые кислоты или выделяли их сами? Как сильно изменяется состав от различных способов получения гуминовых кислот? Что конкретно изображено на слайде 22? Опишите каждую из стадий протекания процесса? Можно ли как-то отличить образования газового гидрата от льда? Какие части работ отражены в представленном списке публикаций?)

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Влияние гуминовых кислот на образование гидратов метана и углекислого газа» принято следующее заключение.

Диссертационная работа Струкова Дмитрия Анатольевича выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2021 по 2025 гг.

Диссертационная работа выполнялась по тематикам НИР: FWUZ-2021-0001 «Новые комплексные и супрамолекулярные соединения для разработки функциональных материалов на их основе: развитие методов синтеза, изучение строения и физико-химических свойств» (121031700321-3) и FWUZ-2025-0001 «Синтез, структура и функциональные свойства новых молекулярных комплексов, координационных полимеров и супрамолекулярных систем» (125020401317-8).

Личный вклад автора. Совместно с научным руководителем д.х.н. А.Ю. Манаковым проводилась постановка цели и задач, обсуждение результатов и формулировка выводов. Автор лично готовил практически все образцы использующихся 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. Обсуждение полученных результатов и подготовка рукописей публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Актуальность темы исследования. 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 и многих других стран, что говорит о их широком распространении.

Как известно, наличие природного газа, воды и подходящих Р, Т условий – 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. Важной частью этих технологий является полное 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 оксиполикарбоновых 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.

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 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 наиболее сильное влияние оказывает материал стенок реактора, в сравнении с внесёнными в воду добавками.

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 по крайней степени 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 диссертационного 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 ИНХ СО РАН.

Эксперименты по исследованию процессов нуклеации и роста гидратов проводились по апробированным методикам, разработанным в лаборатории клатратных соединений ИНХ 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, позволяющем 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 производилась с помощью определённых ранее распределений по известным в литературе и многократно опробованным в нашей лаборатории методикам.

Положения, выносимые на защиту:

- Гуминовые кислоты могут быть использованы для промотирования реакции образования гидрата метана.
- 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.
- Материал стенок реактора оказывает наибольшее влияние на скорость нуклеации гидратов метана и углекислого газа.
- Добавки гуминовых кислот и SDS оказывают меньшее влияние на нуклеацию гидратов в сравнении с добавками катионных ПАВ.
- 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.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертационная работа соответствует следующим направлениям специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки): 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация; 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции; 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Полнота опубликования результатов

По теме диссертационной работы опубликовано шесть статей в международных и российских журналах, которые входят в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы четырех докладов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:

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.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. 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.
2. 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.
3. 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.

4. 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.

Ценность научных работ соискателя ученой степени заключается в том, что в них представлены исчерпывающие результаты исследований процессов нуклеации и роста газовых гидратов, а также исследований возможных механизмов и морфологических особенностей роста газовых гидратов в присутствии гуминовых кислот.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Струкова Дмитрия Анатольевича. Опубликованные работы полностью отражают содержание диссертационной работы.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Струков Дмитрий Анатольевич является сложившимся исследователем, владеет навыками экспериментальной работы и хорошо ориентируется в научной литературе в области диссертационной работы. Струков Дмитрий Анатольевич способен самостоятельно формулировать задачи исследования и находить пути их решения, обладает высокой самостоятельностью, работоспособностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Струковым Дмитрием Анатольевичем, не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

В обсуждении работы выступили: научный руководитель д.х.н. Манаков А.Ю., рецензент д.х.н., профессор РАН Басова Т.В., д.х.н., доцент Потапов А.С.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Струкова Дмитрия Анатольевича является законченной работой, выполненной на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. Работа является полноценным научным исследованием и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. В ходе работы был получен большой объём экспериментальных данных, изучены процессы нуклеации и роста газовых гидратов в присутствии гуминовых кислот.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «Влияние гуминовых кислот на образование гидратов метана и углекислого газа» СТРУКОВА ДМИТРИЯ АНАТОЛЬЕВИЧА рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 54 человека. Результаты голосования «за» – 54 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 326 от 25 апреля 2025г.

Председатель семинара
гл.н.с. лаборатории металл-органических
координационных полимеров
д.х.н., доцент



Андрей Сергеевич Потапов

Секретарь семинара
с.н.с. лаборатории химии комплексных
соединений
к.х.н.



Евгения Васильевна Макотченко