

ОТЗЫВ

официального оппонента Чернова Андрея Александровича
на диссертационную работу Шостака Никиты Андреевича
**«Физико-математическое моделирование процессов образования и
диссоциации клатратных гидратов кубических структур»**,
представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук
по специальности 1.3.8 — «Физика конденсированного состояния»

1. Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Шостака Н.А. посвящена разработке единого физико-математического описания процессов образования, роста, метастабильного существования и диссоциации клатратных гидратов кубических структур КС-I и КС-II. Рассматриваемый объект относится к числу упорядоченных каркасных конденсированных систем включения, физические свойства которых определяются структурой водного каркаса, природой молекул-гостей и термобарическими условиями гидратообразующей системы.

Актуальность выбранной темы определяется тем, что клатратные (газовые) гидраты представляют интерес как для физики конденсированного состояния, так и для широкого круга прикладных задач в природных и технологических системах. Образование и диссоциация гидратов — это фазовые переходы, сопровождающиеся тепловыми эффектами, перестройкой кристаллического каркаса, переносом массы и энергии и возможным переходом в метастабильные состояния. Поэтому их описание требует объединения термодинамического, статистического, кинетического и механического подходов.

Существующие модели клатратных гидратов, как правило, описывают лишь отдельные аспекты проблемы: равновесные условия их существования, заполнение полостей, кинетику роста и распределение компонентов, диссоциацию, а также эффект самоконсервации. Такая разрозненность затрудняет анализ систем, в которых эти процессы протекают совместно. Поэтому построение теории, увязывающей разные аспекты в рамках общего подхода, представляет собой актуальную научную задачу.

2. Содержание работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка использованных источников. Общий объем работы составляет 283 страницы, включая 72 рисунка и 50 таблиц. Список использованных источников содержит 374 наименования. Структура диссертации соответствует поставленной цели и отражает переход от анализа существующих моделей к разработке собственного физико-математического аппарата образования и диссоциации клатратных гидратов кубических структур.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, сведения о достоверности, апробации и публикациях автора.

В первой главе выполнен обзор современных представлений о процессах образования и диссоциации клатратных гидратов. Автором проанализированы термодинамические, кинетические, молекулярно-динамические и гибридные подходы, показаны их возможности и ограничения, а также обоснована необходимость разработки единого описания, связывающего микроскопические и макроскопические характеристики гидратной фазы.

Во второй главе разработана физико-математическая модель образования клатратных гидратов кубических структур КС-I и КС-II. Процесс образования гидрата рассматривается как фазовый переход, протекающий через последовательность стадий: формирование льдоподобных ассоциатов воды, заполнение полостей гостевыми молекулами и построение водного каркаса. Предложены расчетные соотношения для определения плотности, гидратного числа, характеристического размера элементарной ячейки, а также теплоты образования и диссоциации гидратов.

В третьей главе предложены модели фазовых состояний однокомпонентных и многокомпонентных гидратообразующих систем. Автором показано, что равновесная кривая гидратообразования может быть разделена на три характерных диапазона, для каждого из которых предложена своя аппроксимационная зависимость (степенная, логарифмическая и полиномиальная соответственно). Получены зависимости для расчёта равновесной температуры гидратообразования, предложен способ описания многокомпонентных систем через псевдокритические параметры, учитывающие молярную поляризуемость компонентов.

В четвёртой главе разработана модель распределения компонентов между гидратной и внешней фазами в условиях неравновесного фазового превращения. Введён параметр, характеризующий степень завершённости превращения и позволяющий описывать отклонение состава гидратной фазы от равновесного при конечной скорости роста. Проанализированы режимы роста, лимитируемые теплопереносом и массопереносом, и предложены безразмерные критерии (числа Дамкелера, Био и Стефана) для их классификации.

В пятой главе рассмотрены модели диссоциации гидратов при депрессионном, термическом и совместном воздействии. Диссоциация представлена как неравновесный фазовый переход, сопровождающийся теплопереносом, массопереносом, возможным образованием поверхностных слоёв льда или нового гидрата, а также изменением механического состояния гидратной фазы. Проведён анализ двух предельных случаев — диссоциации механически целостного и разрушенного гидрата; показано, что разрушение каркаса существенно изменяет площадь контакта и условия переноса, что приводит к интенсификации процесса.

В шестой главе проведено обобщение результатов, полученных в предыдущих главах, и показано, что разработанные модели образуют единый физико-математический подход к описанию образования, роста, устойчивости и диссоциации клатратных гидратов кубических структур.

3. Научная новизна диссертационной работы

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке комплекса физико-математических моделей, описывающих полный цикл образования, роста и диссоциации кла-

тратных гидратов кубических структур. В отличие от существующих подходов, ориентированных на отдельные стадии процесса, предложенный комплекс связывает микроскопические характеристики гидратной решётки с макроскопическими параметрами фазового превращения.

К наиболее существенным новым результатам работы относятся следующие:

1. Разработана модель образования клатратных гидратов газообразных и жидких гидратообразователей на основе предложенного автором принципа энергетического подобия и ленгмюровского описания заполнения полостей водного каркаса.
2. Получены расчётные соотношения для определения молекулярных и энергетических характеристик гидратов (плотности, гидратного числа, характеристического размера элементарной ячейки, теплоты образования и диссоциации), а также температуры формирования льдоподобных ассоциатов воды и параметров кинетики роста. Показано, что расчётные результаты согласуются с экспериментальными данными в исследованных диапазонах условий.
3. Предложена модель фазовых состояний однокомпонентных и многокомпонентных гидратообразующих систем. Введение псевдокритических параметров, взвешенных по молярной поляризуемости, позволяет учитывать влияние молекулярной природы компонентов на устойчивость гидратной фазы и описывать равновесные термобарические условия в обобщённых координатах.
4. Предложена модель неравновесного распределения компонентов между гидратной и внешней фазами. Введённый параметр неравновесности позволяет учитывать конечную скорость фазового превращения и связывать состав гидрата с условиями тепло- и массопереноса.
5. Разработаны модели диссоциации клатратных гидратов с учётом механического состояния и эффектов самоконсервации. Предложены расчётные зависимости для механически целостных и разрушенных гидратов; показано, что механическое разрушение интенсифицирует процесс диссоциации.

4. Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость диссертационной работы состоит в развитии физико-математического аппарата для описания фазовых превращений в каркасных конденсированных системах включения. Разработанные модели связывают микроструктурные характеристики гидратной решётки и заполнение полостей с энергетикой образования каркаса, равновесными условиями, кинетикой роста, метастабильными состояниями и механическим поведением гидратной фазы.

Важным результатом является объединение процессов образования и диссоциации гидратов в рамках единой расчётной схемы. Такое объединение существенно для анализа реальных

гидратных систем, в которых фазовое равновесие, кинетика превращения, тепло- и массоперенос и механическая целостность гидратной фазы взаимосвязаны.

Практическая значимость результатов определяется возможностью использования разработанных моделей для прогнозирования условий образования, устойчивости и диссоциации гидратной фазы в природных, лабораторных и технологических системах. Результаты применимы как для решения прикладных задач (анализ безгидратных режимов, оценка условий диссоциации), так и для расчётного описания многокомпонентных смесей и интерпретации процессов при изменении давления и температуры.

Практическая значимость подтверждается наличием 12 патентов Российской Федерации на изобретения, внедрением результатов в деятельность организаций топливно-энергетического комплекса (ООО «НК «Роснефть» – НТЦ», ООО «Газпром ПХГ», ООО «Газпром бурение», ООО «Гидронефтегаз»), а также использованием материалов работы в учебном процессе РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Пермского национального исследовательского политехнического университета и Кубанского государственного университета. Ряд технических решений отмечен международными наградами (Париж, 2019; Яссы, 2018; Плоешти, 2018).

5. Обоснованность и достоверность результатов

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы обеспечиваются использованием методов термодинамики и статистической физики, неравновесной термодинамики и теории переноса, а также механики разрушения. Разработанные зависимости построены в рамках физически интерпретируемой схемы и сопоставлены с опубликованными экспериментальными и справочными данными.

Сопоставление расчётных данных с экспериментальными показывает, что расхождения не превышают нескольких процентов, а для характеристического размера элементарной ячейки — десятых долей процента. Согласие сохраняется как для однокомпонентных, так и для многокомпонентных систем.

Дополнительным подтверждением достоверности является публикация основных результатов в рецензируемых научных изданиях, апробация на научных конференциях и использование полученных результатов в прикладных задачах.

6. Апробация работы

По теме диссертации опубликовано 68 научных работ, в том числе 3 монографии, 28 статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России, 12 публикаций в изданиях, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus, 12 патентов на изобретения Российской Федерации и 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях, симпозиумах и семинарах, в том числе: VIII Международный симпозиум «Design and synthesis of supramolecular architectures» (Казань, 2016); XVI Международный семинар по соединениям включения (Казань, 2017); XI Международная научно-техническая конференция ГЕОПЕТРОЛЬ-2018 (Польша, Закопане-Костелиско, 2018);

III Международная научная конференция «Наука будущего» (Сочи, 2019); III Международная конференция ICMSIT-III 2022 (Красноярск, 2022); XVIII Ежегодная молодежная научная конференция «Наука Юга России: достижения и перспективы» (Ростов-на-Дону, 2022); IV Международная конференция ФКС-2025 «Физика Конденсированных Состояний» (Черноголовка, 2025); Всероссийская научно-практическая конференция «Современные проблемы физико-математических наук и искусственный интеллект» (Грозный, 2026).

Публикации достаточно полно отражают основные положения, выносимые на защиту, и содержание диссертационной работы.

Замечания по диссертационной работе:

1. В Главе II вводится гипотеза о «псевдосжиженном» состоянии поглощённых молекул в полостях водного каркаса, а также допущение о возможном заполнении части полостей молекулами воды. Эти положения используются для уточнения молекулярных и энергетических параметров гидратов (формулы (2.2.1), (2.2.5), (2.2.12)–(2.2.14)).

Какова физическая интерпретация «псевдосжиженного» состояния? Означает ли это, что молекула-гость сохраняет трансляционную подвижность, или речь идёт о локальном высокоплотном состоянии с ограниченной подвижностью? Как это соотносится с известными данными о вращательных и либрационных движениях гостей в полостях?

Допущение о заполнении полостей молекулами воды представляется нетривиальным. Как автор оценивает вероятность такого события? Есть ли экспериментальные подтверждения (кроме ссылки на Я.С. Липковского [130])? Насколько чувствительны результаты (гидратное число, плотность) к значениям введённых автором констант Ленгмюра для воды, которые не входят в стандартную теорию ван-дер-Ваальса–Платтеу и требуют отдельного физического обоснования?

2. В разделе 2.2.4 автор сравнивает семь методик определения констант Ленгмюра и показывает, что расхождения в гидратных числах достигают 28% (таблица 2.2.19), особенно для CO_2 , H_2S и N_2 . В качестве предпочтительной рекомендуется методика Пэрриша–Прауснитца (с. 89), выбранная по минимуму отклонения от экспериментальных значений гидратного числа.

Насколько устойчивы выводы Глав II–III к выбору методики? Как расхождения в гидратном числе (до 13,9% для CO_2 и 24,1% для H_2S) переносятся в макроскопические параметры — плотность, теплоту образования, равновесную температуру? Было бы полезно оценить чувствительность конечных результатов к выбору методики; возможно, для этого достаточно ограничиться единой методикой для всех газов.

3. В Главе III вводятся псевдокритические параметры гидратообразования (формулы (3.4.1), (3.4.2)), взвешенные по молярной поляризуемости компонентов, и это позиционируется как «распространение идей закона соответственных состояний на область гидратных систем» (с. 138–139).

Насколько строгой и физически обоснованной является эта аналогия? В гидратных системах определяющую роль играют водородные связи и геометрия полостей, а не только центральные силы, для которых справедлив классический закон соответственных состояний. Обоснование выбора молярной поляризуемости α в качестве весового фактора опирается на корреляцию с дисперсионно-индукционными взаимодействиями, однако для полярных молекул (H_2S , SO_2 , CO_2) дипольный и квадрупольный моменты могут играть не меньшую роль. Почему не рассматривается, например, комбинация α с дипольным моментом? Насколько универсальны коэффициенты (3.4.1)–(3.4.2) и проверялась ли модель на системах, не вошедших в выборку, например для гидратов фторсодержащих соединений (CHF_3 , CH_2F_2)?

4. В Главе IV вводится гидратный аналог числа Дамкелера $Da_H = \tau/\tau_p$ (формула (4.1.30)), где τ — характерное время фазового превращения, τ_p — время достижения равновесного состояния; параметр неравновесности $\aleph$ связан с Da_H через релаксационную зависимость (4.1.29).

Как определяется τ_p , если для гидратных систем это время само зависит от кинетики (диффузии, теплопереноса)? Как выбирается параметр m в уравнении (4.1.29) и есть ли для этого физические критерии? Насколько чувствительны результаты Главы IV (распределение компонентов, скорости роста) к выбору функциональной формы $\aleph(Da_H)$?

Было бы также полезно дополнить анализ обобщённой режимной диаграммой с областями теплового, диффузионного, кинетического и смешанного ограничения роста и диссоциации гидратной фазы.

5. В разделе 4.2.2 вводится число Био для гидратной системы (формула (4.2.7)), при этом теплопроводность гидрата λ_c принимается фиксированной. Насколько корректно это для системы, где теплопроводность зависит от температуры, степени заполнения полостей и наличия дефектов? Как это влияет на оценку числа Bi_H и на классификацию режимов роста?

В уравнении (4.2.6) для коэффициента теплопередачи через стенку учитывается термическое сопротивление слоёв, но не учитывается возможное образование газовых прослоек или адсорбционных слоёв на поверхности гидрата. Насколько это существенно для реальных систем?

Также представляет интерес анализ чувствительности получаемых скоростей роста к выбору коэффициентов теплоотдачи, толщины гидратного слоя и эффективной теплопроводности, поскольку именно эти параметры в реальных системах часто определяются с наибольшей неопределённостью.

6. В Главе V вводится интегральный термомеханический критерий разрушения $M = \sigma_{\max}/\sigma_{cr} + \Delta G_+/\Delta G_{re}$ (формула (5.4.3)) для описания совместного действия механических напряжений и термодинамической движущей силы распада.

Как определяется ΔG_{re} — «характерный энергетический масштаб, соответствующий энергии разрушения межмолекулярных связей»? В работе этот параметр не конкретизирован. Если ΔG_{re} — это энергия разрыва водородных связей, то она зависит от температуры и структуры (КС-I или КС-II). Как это учитывается?

Критерий M предполагает аддитивность механического и термодинамического вкладов, однако в реальных условиях эти процессы могут быть синергетическими (например, развитие трещины облегчает диффузию газа и ускоряет диссоциацию). Не является ли аддитивная форма упрощением? Рассматривались ли нелинейные комбинации?

7. В Главе VI (раздел 6.5) автор указывает, что «перспективным направлением является учёт дефектности и морфологии гидратной фазы (пористость, трещиноватость, размерные эффекты)». Однако в основных главах эти факторы практически не учитываются.

Насколько существенно влияние дефектности на результаты Глав II и V? В Главе II плотность гидрата рассчитывается по формуле (2.2.7) в предположении идеальной кристаллической решётки, тогда как в реальных гидратах плотность может отличаться на 5–10% из-за дефектов и нестехиометрии. Как это влияет на энергетические параметры (ΔH) и равновесные условия? В Главе V при анализе механического разрушения используется прочность $\sigma \approx 1,5\text{--}4$ МПа (рис. 5.1.2), полученная из данных для льда, тогда как гидраты могут иметь существенно более низкую прочность из-за дефектов и включений. Как это влияет на критерий $\Delta P/\sigma > 1$?

8. Основное внимание в диссертации уделено росту, фазовой устойчивости и диссоциации гидратов. Начальная стадия зарождения гидратной фазы, включая индукционный период, влияние межфазной границы и возможный эффект памяти, наблюдаемый в экспериментах по гидратообразованию, рассмотрена недостаточно полно. Учёт этих факторов усилил бы связь разработанного аппарата с экспериментальными исследованиями неравновесного гидратообразования.

Вместе с тем, указанные замечания не снижают научной новизны и практической значимости диссертационной работы. Они носят уточняющий и рекомендательный характер и могут быть учтены автором при дальнейшем развитии предложенного физико-математического аппарата.

Заключение

Диссертационная работа Шостака Никиты Андреевича «Физико-математическое моделирование процессов образования и диссоциации клатратных гидратов кубических структур» является законченным научным исследованием, выполненным на актуальную тему и содержащим решение крупной научной задачи — разработку единого физико-математического аппарата для описания процессов образования, роста и диссоциации, а также устойчивости клатратных гидратов.

По актуальности, новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов, объёму исследований и полноте публикаций диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в соответствии с пунктами 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции).

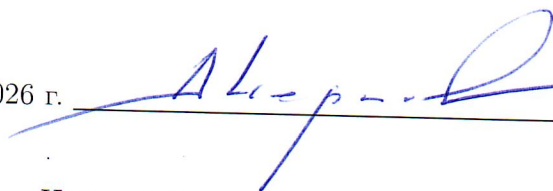
Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.8 — «Физика конденсированного состояния», а её автор, Шостак Никита Андреевич, заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по указанной специальности.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук (01.04.14 — «Теплофизика и теоретическая тепло-техника»), профессор РАН, доцент, главный научный сотрудник Лаборатории синтеза новых материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

26 сентября 2026 г.



Чернов Андрей Александрович

Адрес: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 1.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук.

Сайт: <http://www.itp.nsc.ru>

E-mail: chernov@itp.nsc.ru

Тел.: 8(383)330-93-62

Подпись д.ф.-м.н., проф. РАН, доцента А.А. Чернова удостоверяю:

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, к.ф.-м.н.



Ягодницына А.А.