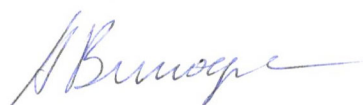


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Виноградов Андрей Владимирович

**НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ РАСПАДА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ
СОСТОЯНИЙ ПРИ КИПЕНИИ И ОБРАЗОВАНИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ**

01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Официальные оппоненты:

Чернов Андрей Александрович, д.ф.-м.н., профессор РАН, ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, ведущий научный сотрудник Лаборатории процессов переноса, г. Новосибирск.

Мусакаев Наиль Габсалямович, д.ф.-м.н., профессор, Тюменский филиал ФГБУН Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, главный научный сотрудник – заместитель директора по научной работе ТюмФ ИТПМ СО РАН, г. Тюмень.

Таиров Эмир Асгадович, д.т.н., доцент, ФГБУН Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭМ СО РАН), главный научный сотрудник Отдела теплосиловых систем № 70, г. Иркутск.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), г. Москва

Защита состоится 22 апреля 2020 г. в 09 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 003.053.01 при ФГБУН Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН <http://www.itp.nsc.ru/>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 003.053.01 по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 1 (факс: (383) 330-84-80, e-mail: dissovet@itp.nsc.ru)

Автореферат разослан _____ 2020 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

д.ф.-м.н., профессор



Кузнецов Владимир Васильевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Элементы современного энергетического оборудования работают в условиях выделения значительного количества энергии в ограниченном пространстве. Высокая энергонапряженность процессов может приводить к возникновению критических режимов тепло-массообмена, которые характеризуются значительными отклонениями от условия равновесия фаз, взрывным характером фазовых превращений, наличием экстремально больших флуктуаций. Такие флуктуации возникают в сложных неравновесных системах и проявляются как экстремальные пульсации параметров процесса. Отличительной особенностью экстремальных флуктуаций является то, что функции распределения переменных обладают свойством масштабной инвариантности и имеют степенные «хвосты». В отличие от экспоненциальной релаксации флуктуаций в равновесных системах, релаксация таких флуктуаций также имеет степенной вид. Еще одной отличительной чертой больших флуктуаций является поведение спектров мощности. Так, спектр мощности флуктуаций может быть обратно пропорционален частоте ($1/f$ спектр). Энергия флуктуаций с $1/f$ спектром накапливается на низких частотах, из-за чего в системе возможны крупномасштабные выбросы.

Случайные экстремальные пульсации, возникающие в переходных и кризисных режимах тепломассопереноса, отрицательно влияют на устойчивую работу элементов энергетического оборудования. Поэтому актуальной проблемой является установление закономерностей возникновения и устойчивости таких пульсаций, и разработка рекомендаций для их предотвращения.

Расходящиеся спектры мощности флуктуаций, первоначально обнаруженные в радиофизических устройствах, встречаются в различных системах, где возможны крупные катастрофические события. Но общая картина данного явления до сих пор отсутствует, и механизмы, приводящие к флуктуациям с $1/f$ спектром, не ясны. В большинстве случаев $1/f$ -шум не удается связать с другими явлениями в тех же системах. Это объясняется трудностью экспериментального выделения элементарного источника флуктуаций.

Экспериментально обнаруженные крупномасштабные пульсации с низкочастотной расходимостью спектров мощности, обратно пропорциональной частоте, при неравновесных фазовых переходах различной природы (при переходе воды от пузырькового режима кипения к пленочному, при интенсивной ультразвуковой кави-

тации, в переходных режимах горения) имеют вид фрактальных временных рядов, которые обладают свойством масштабной инвариантности.

В кризисных режимах тепломассопереноса, помимо пульсаций с $1/f$ спектром, при нестационарной периодической нагрузке могут возникнуть экстремальные пульсации. В этом случае в системе возможен стохастический резонансный отклик. Явление стохастического резонанса заключается в том, что отклик нелинейной системы на периодическое воздействие многократно усиливается при добавлении шумового сигнала. Проявления стохастического резонанса, как и флуктуации с $1/f$ спектром мощности, тесно связаны с явлением перемежаемости в сложных нелинейных системах. В кризисных режимах тепломассопереноса с фазовыми переходами возникновение стохастического резонансного отклика и пульсаций с $1/f$ спектром мощности означает возможность крупномасштабных экстремальных выбросов в системе. Поэтому исследование различных резонансных явлений в энергетических и силовых установках является актуальной задачей.

В сильно неравновесных условиях при распаде метастабильных состояний, помимо масштабно инвариантных пульсаций, могут возникать пространственные фрактальные структуры. Фрактальные кластеры образуются при неравновесной кристаллизации воды из твердого аморфного состояния (В.П. Скрипов, В.П. Коверда, 1984).

При нагревании неравновесных аморфных слоев возможна взрывная кристаллизация. Взрывная кристаллизация является примером макроскопического проявления флуктуаций в неравновесных системах. Как показали эксперименты, при кристаллизации глубоко переохлажденной твердой аморфной воды, насыщенной газом, могут образовываться газовые гидраты. В условиях глубокой метастабильности лавинообразное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа, поэтому не происходит их вытеснения движением фронта кристаллизации. Формированию гидрата способствует слабое химическое сродство гидратообразующего вещества, а также размеры и формы его молекул, соответствующие геометрии полостей образующегося клатратного каркаса.

Гидрат природного газа представляет собой твердое нестехиометрическое кристаллическое соединение, в котором молекулы газа попадают в решетку ледяной кристаллической структуры. В природе гидраты образуются либо в вечной мерзлоте, либо под морским дном в условиях высокого давления и низкой температуры. Считается, что в газогидратных образованиях содержится от $2.0 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$ до $1.2 \cdot 10^{17} \text{ м}^3$ ме-

тана. Это достаточно большое количество по сравнению с $1.5 \cdot 10^{14}$ м³ метана, который существует в условных запасах газа. Иными словами, запасы природного газа в газогидратном состоянии во много раз превосходят запасы природного газа в других видах. Но, хотя гидрат природного газа содержит огромные запасы энергии, его добыча является чрезвычайно сложной и практически не осуществима.

Наряду с этим гидраты рассматриваются в качестве своеобразных контейнеров для хранения и транспортировки газа в газогидратном состоянии. Важное место в решении прикладных задач, связанных с газовыми гидратами, занимают работы, направленные на предупреждение и ликвидацию техногенного гидратообразования в газодобывающем и газоперекачивающем оборудовании. Исследование способов получения и устойчивости газовых гидратов, в частности, гидратов компонентов природного газа и водорода, является актуальной проблемой энергетики.

Цель работы

Целью диссертации является комплексное исследование динамики критических и переходных процессов тепломассопереноса при высокоинтенсивных фазовых превращениях.

Поставлены и решены следующие задачи

- Создание комплекса экспериментальных установок для регистрации флуктуационных процессов в системах с неравновесными фазовыми переходами. Разработка способов измерений флуктуаций при кипении, кавитации, дуговом разряде, колебательных режимах горения.
- Экспериментальное исследование флуктуационных процессов в кризисных и переходных режимах кипения, ультразвуковой кавитации жидкостей различной вязкости, колебательных режимах горения, дуговом электрическом разряде.
- Экспериментальное обнаружение экстремальных пульсаций с расходящимися спектральными характеристиками (спектр мощности флуктуаций обратно пропорциональный частоте) в кризисных и переходных процессах тепломассопереноса с неравновесными фазовыми переходами.
- Экспериментальное определение сценариев перехода к флуктуационным процессам с низкочастотной расходимостью спектров мощности при неравновесных фазовых переходах. Определение соотношений между показателями степени частотной зависимости спектров мощности флуктуаций и длительностями низкочастотных выбросов.

- Экспериментальное обнаружение и исследование стохастического резонансного отклика в переходных режимах кипения при периодическом тепловыделении.
- Разработка и апробация нового метода получения гидратов компонентов природного газа при низкотемпературной конденсации молекулярных пучков.
- Исследование условий образования гидратов метана, этана, пропана, диоксида углерода, полученных низкотемпературной конденсацией молекулярных пучков.
- Исследование температурных интервалов устойчивости и условия разложения полученных гидратов.

Научная новизна

- Впервые определены спектральные характеристики флуктуационных процессов в процессах тепломассопереноса с интенсивными фазовыми переходами: при переходе от пузырькового к пленочному кипению на проволочном нагревателе, при акустической кавитации жидкостей, при кипении капель на горизонтальной греющей поверхности, при кипении на капиллярно пористой поверхности, в колебательных режимах горения и дуговом электрическом разряде.
- Установлено, что в переходных режимах спектры мощности флуктуаций изменяются обратно пропорционально частоте. Выявлена масштабная инвариантность $1/f$ флуктуаций. Впервые определены скейлинговые соотношения между показателями степени спектров мощности флуктуаций и длительностями низкочастотных выбросов в кризисных и переходных режимах кипения и при акустической кавитации жидкостей.
- Впервые экспериментально исследовано явление стохастического резонансного отклика в переходных режимах кипения воды при периодическом тепловыделении.
- При распаде сильно метастабильных конденсатов аморфного льда и компонентов природного газа получены гидраты с различной степенью заполнения клатратных полостей, исследованы температурные границы существования метастабильного состояния, влияние скорости нагрева на температуры стеклования и кристаллизации конденсатов, а также диссоциации газовых гидратов.

Научная и практическая значимость

Полученные результаты развивают представления о случайных пульсациях в сложных статистических системах вдали от термодинамического равновесия. Низкочастотная расходимость спектров мощности в исследованных системах свидетельствует о возможности крупномасштабных выбросов и говорит о необходимости про-

ведения спектральной диагностики в процессах с развитой флуктуационной природой. Вероятность низкочастотных выбросов большой амплитуды необходимо учитывать при прогнозировании устойчивости различных режимов теплообмена.

Метод неравновесной конденсации молекулярных пучков для получения газовых гидратов является важным для разработки безопасных способов транспортировки и хранения природного газа и способов захоронения диоксида углерода. В перспективе метод может быть использован для получения гидрата водорода и решения проблем хранения и транспортировки водорода.

Методы диссертационного исследования

ИТФ УрО РАН обладает необходимой инструментальной базой для успешного выполнения поставленных задач. В институте существуют экспериментальные установки для исследования пульсационных явлений в кризисных и переходных режимах кипения и при акустической кавитации жидкостей и водных растворов. Методы лазерной фотометрии позволяют исследовать динамику флуктуаций при акустической кавитации жидкостей и кипении воды. Анализ спектральных характеристик пульсаций позволяет изучать низкочастотные крупномасштабные пульсации в кризисных и переходных режимах кипения и при акустической кавитации жидкостей и водных растворов, а так же предлагает способы подавления таких пульсаций.

Использован экспериментальный метод получения газовых гидратов, основанный на низкотемпературной конденсации молекулярных пучков воды и газа на поверхность, охлажденную до температур ниже точки стеклования аморфного конденсата (Коверда В.П., Решетников А.В., Файзуллин М.З. Патент на изобретение «Способ получения газовых гидратов» №2457010. 27 июля 2012 г). Успешные опыты по получению гидратов метана с высоким содержанием в них газа, а также опыты с другими газами (аргон, двуокись углерода, пропан, этан и др.) свидетельствуют об универсальности предложенного метода. В распоряжении автора имеются апробированные методы исследования стеклования и фазовых превращений в конденсатах по изменению их диэлектрических, механических и тепловых свойств при нагреве. Эти методы позволяют определять температурные границы существования метастабильного состояния, исследовать влияние скорости нагревания на температуры стеклования и кристаллизации конденсатов, а также диссоциации газовых гидратов. Данный подход был успешно применен для изучения устойчивости и релаксации метастабильного состояния аморфных конденсатов воды и простых органических соединений.

Все методики, с помощью которых проводились исследования, апробированы и хорошо зарекомендовали себя.

Положения, выносимые на защиту

- Результаты экспериментальных исследований экстремальных пульсаций в критических и переходных процессах тепломассопереноса с неравновесными фазовыми переходами: в кризисных и переходных режимах кипения, ультразвуковой кавитации, переходных режимах горения, дуговом электрическом разряде;
- Сценарии перехода к флуктуациям с низкочастотной расходимостью спектров мощности при неравновесных фазовых переходах; соотношения между показателями степени частотной зависимости спектров мощности флуктуаций и длительностями низкочастотных выбросов;
- Результаты исследования стохастического резонансного отклика в переходных режимах кипения воды при периодическом тепловыделении.
- Результаты экспериментальных исследований условий образования гидратов (метана, этана, пропана, диоксида углерода), при кристаллизации газонасыщенных слоев аморфного льда, полученных новым методом низкотемпературной конденсации молекулярных пучков.
- Результаты исследования существования и разложения полученных гидратов, результаты исследования кинетики кристаллизации газонасыщенного аморфного льда.

Степень достоверности научных результатов

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается современными методами исследования, сравнением полученных экспериментальных данных с результатами других исследований, использованием апробированных методик и средств измерений, воспроизводимостью получаемых экспериментальных данных. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены экспериментальными данными и теоретическими выкладками.

Личный вклад автора

Научные результаты, включенные в диссертацию и выносимые на защиту, получены соискателем лично, либо при непосредственном участии автора.

Диссертант принимал непосредственное участие в получении и обработке экспериментальных данных, проведении их анализа и интерпретации, а также формулировании выводов, послуживших основой для выводов диссертации.

Разработка экспериментальных стендов и установок, используемых для получения исходных данных, выполнена автором лично либо при непосредственном участии автора.

Постановка решаемых задач и подготовка основных публикаций проводилась как лично диссертантом, так и совместно с чл.-корр. Ковердой В.П., д.ф.-м.н. Скоковым В.Н., д.ф.-м.н. Файзуллиным М.З., д.ф.-м.н. Решетниковым А.В.

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены на следующих российских и международных конференциях, симпозиумах, совещаниях и т.д.: Школа-семинар под руководством академика А.И. Леонтьева, г. С.-Петербург, 2001 г., г. Рыбинск, 2003 г., г. С.-Петербург, 2007 г., г. Жуковский, 2009 г., г. Звенигород, 2011 г. и 2015 г., г. Орехово-Зуево, 2013 г., VII-VIII Всероссийская конференция молодых ученых, г. Новосибирск, 2002, 2004 гг., Сибирский теплофизический семинар, г. Новосибирск, 2004, 2005, 2014 гг., 3-7 Российская национальная конференция по теплообмену, г. Москва, 2002, 2006, 2010, 2014, 2018 гг., Минский Международный форум по тепло- и массообмену, г. Минск, 2004, 2008, 2012 гг., Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем», г. Москва, 2016 г., Международная конференция «Фазовые превращения в углеводородных флюидах: теория и эксперимент», г. Москва, 2016 г., Всероссийская Школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, г. Екатеринбург, 2008, 2009, 2015 гг., Российская конференция «Метастабильные состояния и флуктуационные явления», г. Екатеринбург, 2005, 2007, 2017 гг., Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ, г. Казань, 2014 г., Всероссийская научно-практическая конференция «Теоретические и практические аспекты исследований природных и искусственных газовых гидратов», г. Якутск, 2011 г.

Публикации. Материалы диссертации представлены в 36 статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК, а так же в трудах конференций и в тезисах докладов.

Объем и структура работы: Диссертационная работа состоит из введения, двух частей и заключения. Первая часть состоит из четырех, вторая – из трех глав. Общий объем диссертации составляет 270 страниц, 128 рисунков, 2 таблицы. Список цитированной литературы содержит 327 источников.

Содержание работы

Во **введении** раскрывается актуальность, формулируется цель и основные задачи диссертационной работы, излагается научная новизна, фундаментальная и практическая значимость полученных результатов.

В **первой части** обсуждаются вопросы, связанные с экстремальными флуктуациями в критических и переходных режимах процессов тепломассопереноса с фазовыми переходами.

В **главе 1.1** отмечено, что флуктуационные процессы с расходящимися спектральными характеристиками впервые обнаружены в теплофизических системах при кипении азота на поверхности тонкопленочного высокотемпературного сверхпроводника. Показано, что, несмотря на многообразие таких систем в природе, отсутствует общепринятая картина явления и механизмы, приводящие к такому поведению спектров, не ясны.

Проведен обзор моделей флуктуационных процессов с $1/f$ спектрами, отмечены их достоинства и недостатки. Так, флуктуационные процессы с расходящимися спектральными характеристиками могут возникать в системах с взаимодействующими неравновесными фазовыми переходами в присутствии белого шума, как источника внешнего нестационарного воздействия. Такая модель качественно объяснила полученные в Институте теплофизики УрО РАН экспериментальные данные по

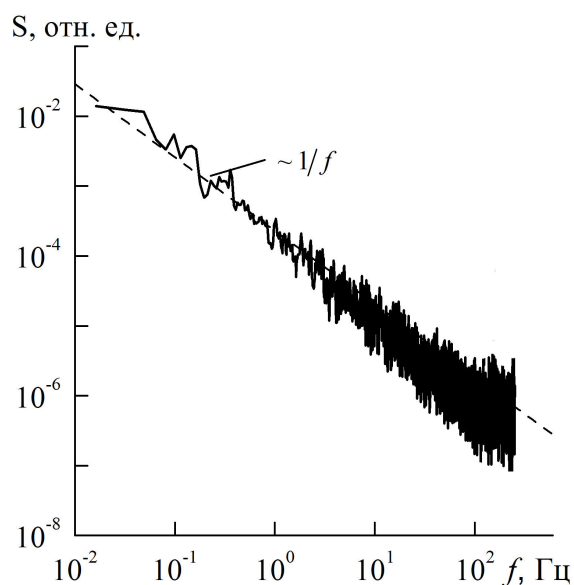


Рис. 1. Типичный спектр мощности флуктуаций падения напряжения на платиновом проволочном нагревателе при переходе от пузырькового к пленочному кипению воды.

кризису кипения азота на поверхности высокотемпературных сверхпроводящих пленок.

Дальнейшие экспериментальные исследования, проведенные также в рамках данной диссертационной работы, показали, что флуктуации с расходящимися спектральными характеристиками могут появляться в различных теплофизических системах с фазовыми переходами: кризис теплообмена при переходе от пузырькового кипения к пленочному на проволочном нагревателе; кризис теплообмена при кипении капель на горизонтальной греющей поверхности; кризис кипения на пористой

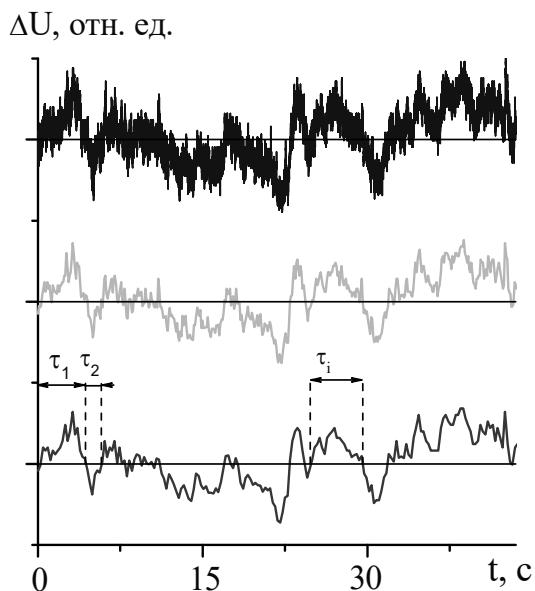


Рис. 2. Исходная (верхняя) и огрубленные экспериментальные реализации пульсаций падения напряжения на проволочном нагревателе в переходном режиме кипения воды.

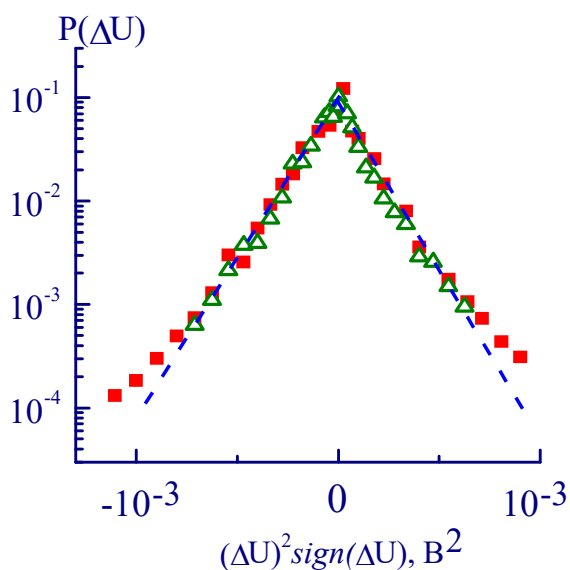


Рис. 3. Типичная функция распределения пульсаций падения напряжения в переходном режиме кипения воды на проволочном нагревателе. Отрезки прямых линий соответствуют нормальному распределению.

структуре; колебательные режимы горения в пористых фитилях в условиях взрывного вскипания горючего вещества перед фронтом реакции; дуговой электрический разряд высокого давления, а так же акустическая кавитация жидкостей различной вязкости.

В диссертации делается вывод об актуальности экспериментального исследования динамики флуктуаций при различных неравновесных фазовых переходах.

В главе 1.2 рассмотрены экспериментальные исследования флуктуационных процессов при кризисе кипения и при акустической кавитации жидкостей. Описаны экспериментальные установки для исследования флуктуационных процессов при кризисе кипения и при кавитации жидкостей вблизи излучателя ультразвукового поля. По полученным экспериментальным данным найдены спектры мощности флуктуаций, связанных с кипением, для различных систем (флуктуации при переходе от пузырькового к пленочному кипению на платиновом проволочном нагревателе, флуктуации в переходных режимах кипения жидкой капли на горизонтальной греющей поверхности, кипение на пористой структуре, ультразвуковая кавитация жидкостей). Для регистрации флуктуаций использовались резистивные мето-

ды и метод лазерной фотометрии, который заключается в регистрации фототока лазерного излучения, прошедшего через исследуемую область. На рис. 1 представлен

типичный спектр мощности флуктуаций падения напряжения в переходном режиме кипения воды на проволочном нагревателе.

Показано, что обнаруженные флуктуации с $1/f$ спектром обладают свойствами масштабной инвариантности. Масштабную инвариантность иллюстрирует процедура огрубления экспериментальных реализаций. На рис. 2 приведены экспериментальная и огрубленные реализации падения напряжения на нагревателе: исходная 131 072 точек, две огрубленных реализации с коэффициентами масштабных преобразований соответственно $T = 32$ (4 096 точек в реализации), $T = 64$ (2 048 точек). О масштабной инвариантности флуктуаций свидетельствует совпадение функций распределения последних двух реализаций. Полученные данные (рис. 2) приведены в относительных единицах и, для наглядности, сдвинуты вертикально относительно друг друга. Горизонтальные прямые линии соответствуют среднему значению падения напряжения (рис. 2). Так как экспериментальная реализация часто пересекает соответствующую горизонтальную линию, то это затрудняет выделение низкочастотных выбросов. Соседние моменты пересечения с горизонтальной линией для огрубленных реализаций определяют длительности низкочастотных крупномасштаб-

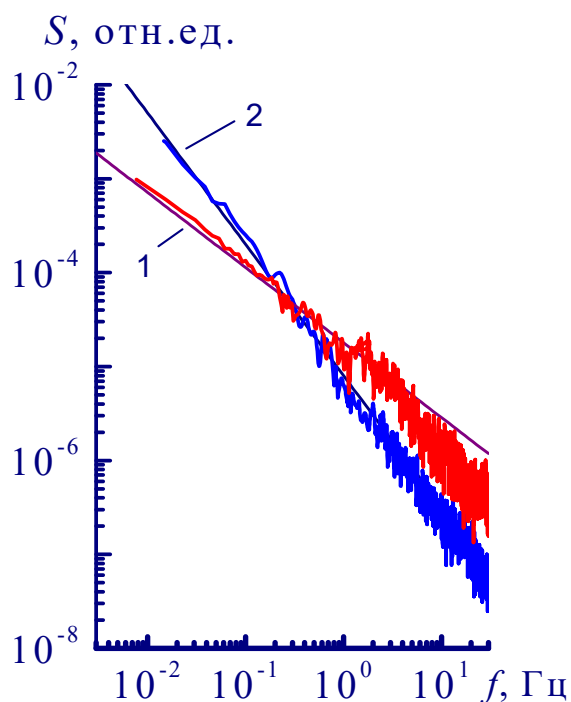


Рис. 4а. Спектры мощности пульсаций падения напряжения в переходных режимах кипения на проволочном нагревателе при двух средних значениях вводимой тепловой мощности: 1 – зависимость $S(f) \sim 1/f^{0.8}$, 2 – зависимость $S(f) \sim 1/f^{1.4}$.

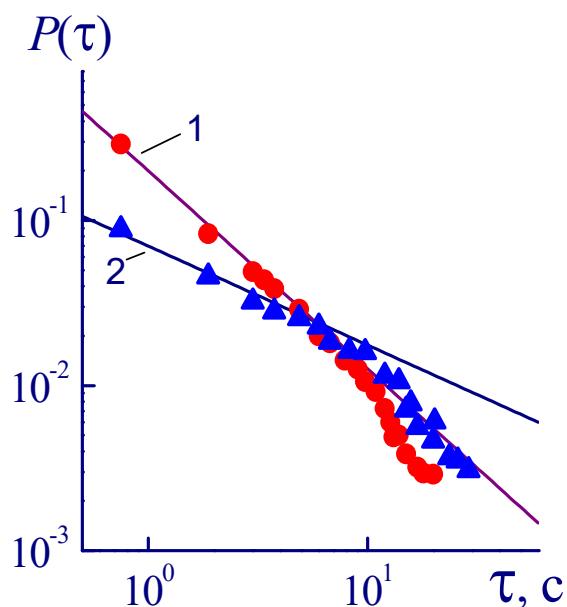


Рис. 4б. Распределения длительностей низкочастотных выбросов 1 – $P(\tau) \sim \tau^{-1.2}$ и 2 – $P(\tau) \sim \tau^{-0.6}$.

ных выбросов. В диссертационной работе определены функции распределения временных интервалов. Типичная функция распределения пульсаций падения напряжения $P(\Delta U)$ приведена на рис. 3. Здесь ΔU – пульсации падения напряжения на нагревателе. Логарифмические координаты представления данной функции позволяют наглядно демонстрировать гауссовский характер функции распределения (прямые отрезки в логарифмических координатах соответствуют гауссовскому распределению). При усреднении по некоторому масштабу времени получены огрубленные реализации, как экспериментально измеренные, так и полученные в результате численных решений. При огрублении реализаций отчетливо проявляются свойства масштабной инвариантности. Следует отметить, что наличие коротковолновых высокоамплитудных выбросов само по себе не влияет на масштабную инвариантность и $1/f$ поведение спектров, т.к. с такими выбросами связана малая энергия.

Вопрос устойчивости $1/f$ флуктуаций к внешнему воздействию является важным для понимания причин и механизмов возникновения пульсаций такого типа. В диссертационной работе исследована устойчивость низкочастотных пульсаций к внешнему периодическому воздействию. Выяснено, что только амплитуда периодического воздействия, превышающая амплитуду флуктуаций более чем в 100 раз, влияет на поведение спектральных характеристик. Такое поведение свидетельствует об устойчивости $1/f$ спектров к внешним периодическим воздействиям.

В широком диапазоне изменения тепловых нагрузок экспериментальные спектры мощности пульсаций в переходных режимах кипения имели вид $1/f^\alpha$, где показатель α был близок к единице (см. рис. 1). При низких значениях тепловой нагрузки, когда на поверхности нагревателя существовали отдельные очаги пленочного кипения, показатель α возрастал. Вместе с флуктуациями границ горячей зоны, вблизи потери устойчивости пленочного режима, наблюдалось нерегулярное движение очага пленочного кипения, как целого. В таком режиме показатель α был близок к 2. При увеличении значений вводимой тепловой мощности, длина горячей зоны возрастала до $3/4$ нагревателя, а показатель α уменьшался до $\alpha \approx 0.8$. На рис. 4а представлены спектры мощности пульсаций падения напряжения в таких режимах кипения на платиновом нагревателе при двух средних значениях вводимой тепловой нагрузки.

Интервалы между соседними моментами пересечения с горизонтальной линией для огрубленных масштабно инвариантных реализаций используются для определения длительностей крупномасштабных низкочастотных выбросов. Были по-

строены функции распределения таких временных интервалов. Для масштабно инвариантных реализаций такое распределение временных интервалов имело степенной вид $P(\tau) \sim \tau^{-\beta}$. Показатель β , как и критический показатель α в спектрах, зависел от величины вводимой тепловой нагрузки (от положения на вольтамперной характеристики). Как и показатель α , показатель β близок к единице в широком диапазоне тепловых нагрузок. При малых значениях вводимой тепловой нагрузки (при которых на поверхности нагревателя еще существовали отдельные очаги пленочного кипения) показатель β убывал до значений $\beta \approx 0.6$. И, наоборот, при больших размерах горячей зоны (длины паровой пленки) показатель β возрастал до значений $\beta \approx 1.2$. На рис. 4b представлены степенные распределения длительностей низкочастотных выбросов с показателями $\beta \approx 0.6$ (треугольники) и $\beta \approx 1.2$ (кружки), полученные из

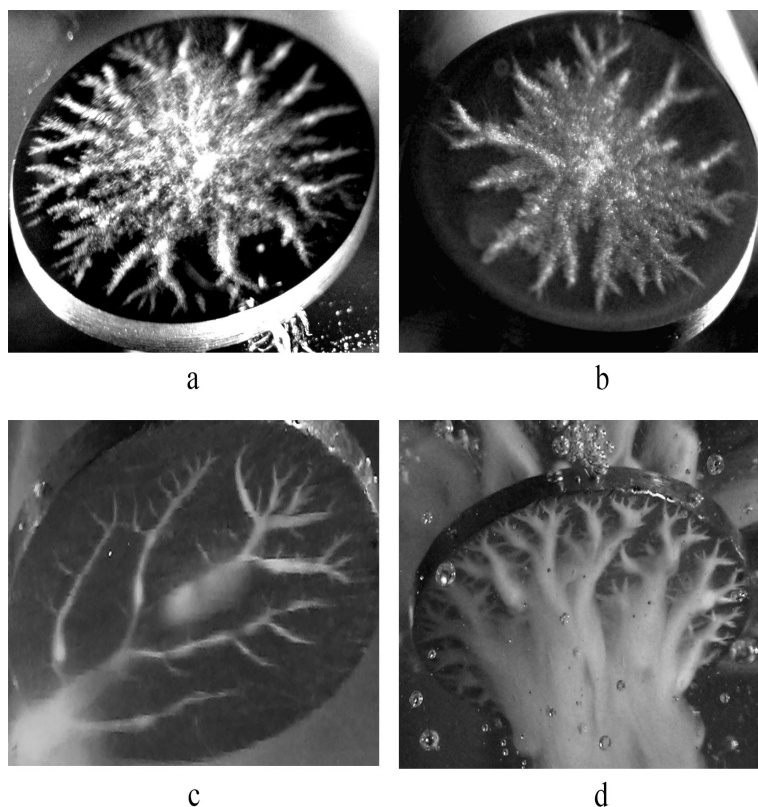


Рис. 5. Фотографии пространственных структур при ультразвуковой кавитации жидкостей. а – вода в электрическом поле, б – вода, с – глицерин, d – вакуумное масло.

тех же реализаций, что и спектры, приведенные на рис. 4а. Таким образом, показатели α и β для одних и тех же экспериментальных реализаций связаны соотношением $\alpha + \beta = 2$. Аналогичное соотношение было получено в модели взаимодействующих неравновесных фазовых переходов, описанной в главе 1.1. Результаты согласуются с данными, полученными для флуктуаций при акустической кавитации жидкостей.

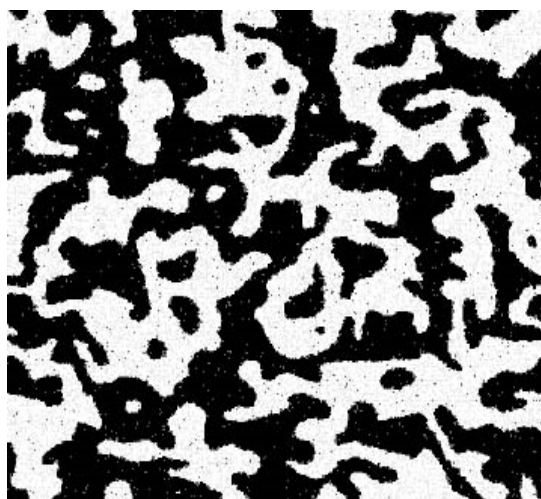
Характерной особенностью акустической кавитации жидкостей является образование пространственно распределенных структур, состоящих из парогазовых пузырьков, вблизи излучателя акустического поля. Фотографии структур парогазовых пузырьков при акустической кавитации для жидкостей различной вязкости приведены на рис. 5. При низкой мощности акустического поля на поверхности излучателя видны отдельные центры кавитации. В результате взаимного притя-

жения пузырьки выстраивались в цепочки. При увеличении мощности ультразвукового поля число центров кавитации возрастало. В результате взаимодействия пузырьков около поверхности излучателя формировались структуры, напоминающие фрактальные кластеры. Поток кавитационных пузырей был направлен от периферии к центру кластера. Некоторые кластеры могли образовываться в объеме жидкости. В экспериментах с более вязкими жидкостями (глицерином и вакуумным маслом) образующиеся структуры способны существовать долгое время и выглядели более контрастно. При дальнейшем возрастании амплитуды ультразвукового поля центры кавитации формировали поверхность с развитыми флуктуациями.

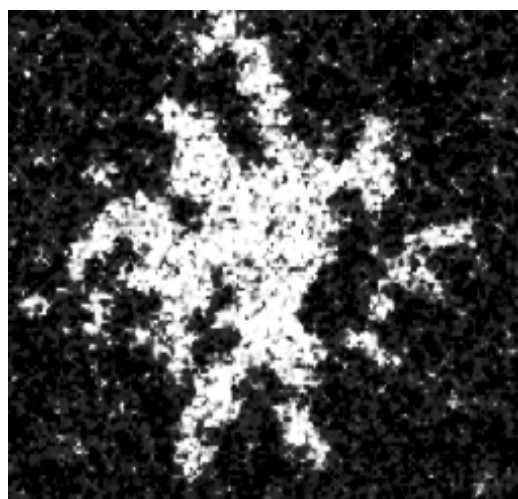
Существование парогазовых кластеров вблизи излучателя при акустической кавитации жидкостей говорит о пространственной распределенности. Описание такой системы требует учета многих факторов, но в простейшем случае можно воспользоваться предложенной ранее феноменологической моделью взаимодействующих фазовых переходов.

В пространственно распределенном случае стохастические уравнения, описывающие флуктуационные процессы при неравновесных фазовых переходах, можно представить в виде [5]:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \phi}{\partial t} &= D \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) - \phi \psi^2 + \psi + \Gamma_1(x, y, t) \\ \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\psi \phi^2 + \phi + \Gamma_2(x, y, t)\end{aligned}\quad (1)$$



а



б

Рис. 6. Огрубленное по мелкомасштабным флуктуациям пространственное распределение переменной ϕ , полученное численным решением системы (1); а – однородная интенсивность случайного поля, б – рост кластера при задании пространственной неоднородности интенсивности случайного поля.

Здесь ϕ , ψ – динамические переменные (параметры порядка); D – обобщенный коэффициент диффузии, Γ_1 , Γ_2 – гауссовы δ -коррелированные шумы, которые имеют разные реализации, но одинаковые дисперсии.

Численное интегрирование уравнения (1) проводилось с использованием разностной схемы Эйлера с различными начальными условиями и периодическими граничными. Функции $\Gamma_1(x,y,t)$, и $\Gamma_2(x,y,t)$ аппроксимировались наборами нормально распределенных случайных чисел.

В результате численных расчетов было получено, что в широком интервале управляющих параметров спектральная плотность флуктуаций переменной ϕ возрастала с уменьшением частоты как $1/f$, а для переменной $\psi \sim 1/f^2$. При этом спектр мощности обратной величины $1/\psi$ возрастал с уменьшением частоты как $1/f$. При огрублении пространственного и временного масштаба функции распределения флуктуаций параметров становились масштабно инвариантными. Исследования сосредоточенной системы и системы с одной пространственной и одной временной координатой давали аналогичные результаты. В системах с двумя пространственными координатами можно было получать двумерные пространственные структуры. На рис. 6а при однородных начальных условиях приведена пространственная картина стохастической переменной ϕ после 8192 шага интегрирования по времени Δt ($\Delta t = 0.1$, число шагов по пространству 1024×1024). Для улучшения контрастности изображения картина, представленная на рис. 6, огрублена по мелкомасштабным пространственным флуктуациям, где темные области соответствуют положительным значениям переменной ϕ , светлые – отрицательным. Если случайное поле задать с пространственной неоднородностью, то можно наблюдать рост кластера (рис. 6б).

Вид структур, полученных в результате решения уравнения (1), в широком диапазоне слабо зависел от начальных условий и интенсивности подаваемого в систему шума. Такое поведение говорит о режиме самоорганизованной критичности в системе.

На рис. 7 показано влияние интенсивности ультразвукового поля на спектры мощности флуктуаций при кавитации глицерина. Из рис. 7 видно, что расширение границы расходимости спектров мощности в область высоких частот, сопровождается аналогичным расширением границ $1/f$ поведения в область низких частот. Рис. 7 можно интерпретировать как иллюстрацию возможного сценария перехода к флуктуационным процессам с расходящимися спектральными характеристиками при изменении управляющего параметра. Таким образом, сдвиг высокочастотной границы

расходимости спектров мощности предсказывает поведение низкочастотной границы. Аналогичный вид спектров мощности обнаружен при изменении управляющих параметров при кипении воды на платиновом проволочном нагревателе.

Показано, что в переходных режимах кипения (платиновый проволочный нагреватель, кризис кипения на пористой поверхности, капля на горячей плите) и при акустической кавитации жидкостей различной вязкости (вода, глицерин, вакуумное масло, спирт) возможно возникновение флуктуационных процессов с расходящимися спектральными характеристиками. Получены сценарии перехода к такому поведению: показано, что увеличение высокочастотной границы $1/f$ поведения спектров мощности понижает низкочастотную границу, что свидетельствует о нарастании неустойчивости и может служить предвестником крупномасштабных выбросов. Кроме того, спектры мощности низкочастотных пульсаций и функции распределения их длительности распределены по степенному закону с критическими показателями, связанными скейлинговым соотношением $\alpha + \beta = 2$. С экспериментальной точки зрения диагностика спектральных характеристик осуществляется точнее и легче,

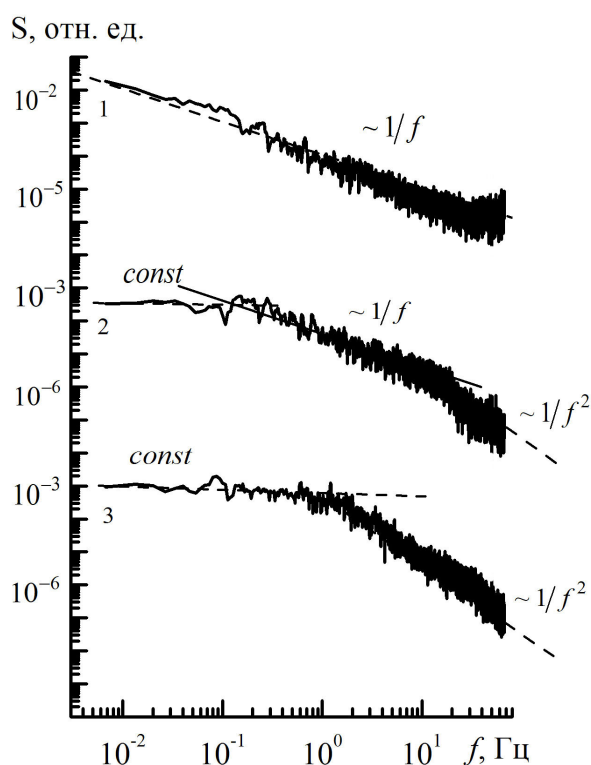


Рис. 7. Изменение спектральной плотности флуктуаций при увеличении мощности ультразвукового излучателя; график (1) соответствует наименьшей мощности, (3) — наибольшей.

чем диагностика амплитудных распределений пульсаций. В тех случаях, когда информацию о распределении низкочастотных выбросов получить невозможно, оценить опасные амплитуды позволит скейлинговое соотношение с частотной зависимостью спектров мощности. Проведена экспериментальная проверка устойчивости $1/f$ спектра в кризисном режиме кипения воды на проволочном нагревателе по отношению к внешним воздействиям на систему. Показано, что добавление периодической составляющей транспортного тока не влияет на $1/f$ поведение спектров мощности.

В главе 1.3 рассмотрены экспериментальные исследования флуктуационных процессов при неравновесных фазовых переходах, не связанных с кипением и

кавитацией, а именно: в дуговом электрическом разряде с холодным катодом и в колебательных режимах горения.

Экспериментально показано, что при неравновесных фазовых переходах в колебательных режимах горения могут возникать флуктуационные процессы с $1/f$ спектром мощности. Проведенные эксперименты показали, что вскипание горючего вещества перед фронтом горения может приводить к стохастическим колебаниям фронта реакции с $1/f$ спектром. Такое поведение обусловлено взаимодействием двух процессов – горения и вскипания.

Еще одним примером энергонапряженных процессов с неравновесными фазовыми переходами являются процессы, связанные с газовым разрядом. При этом про-

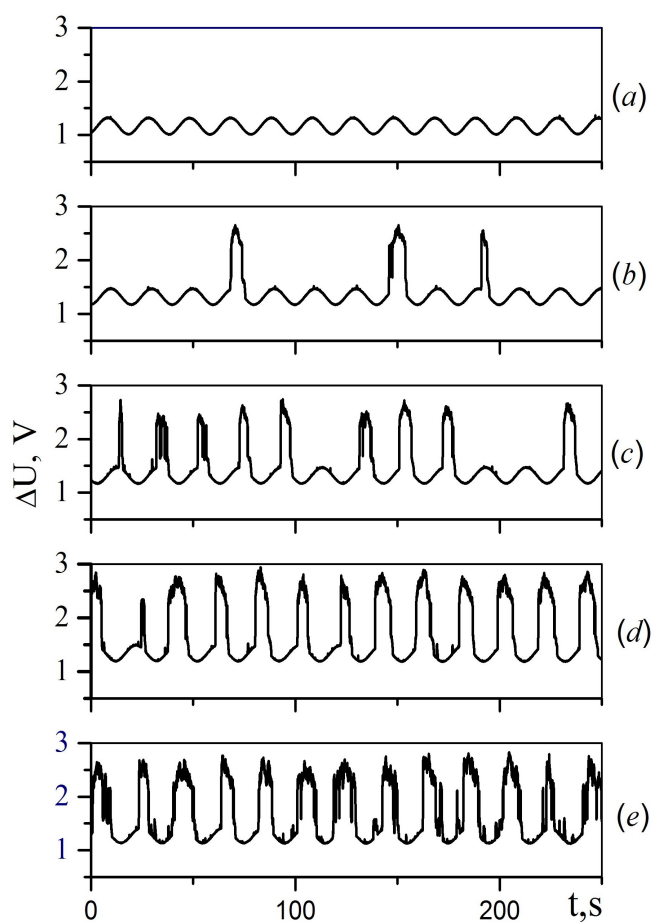


Рис. 8. Последовательность реализаций падения напряжения на нагревателе с периодической нагрузкой при увеличении интенсивности источника дополнительного шума. Величина относительной интенсивности шума σ : 0.3 (a); 0.4 (b); 0.5 (c); 0.7 (d); 0.8 (e). Частота внешнего периодического сигнала $f_0 = 0.05$ Гц.

исходит одновременное протекание и взаимодействие различных переходов в плазме разряда и в приэлектродных областях. Дуговой электрический разряд сопровождается интенсивной эрозией и испарением электродов. В проведенных экспериментах измерялись флуктуации тока электрической дуги высокого давления с холодным катодом. Одновременно измерялись флуктуации сопротивления электродов, вызванные эрозией. Спектры мощности флуктуаций тока дуги (и падения напряжения на дуге) имели $1/f$ вид, а флуктуации мощности, вызванные эрозией электродов, были спектрами белого шума (не зависели от частоты).

Глава 1.4 посвящена экспериментальному исследованию явления стохастического резонансного отклика при кипении. Даны общие понятия явления стохастического резонансного отклика.

Стохастический резонансный отклик обнаружен в системе стохас-

тических уравнений, моделирующей взаимодействующие неравновесные фазовые переходы. Резонансный отклик возрастал с понижением частоты внешнего воздействия. При малых частотах и достаточно высоких амплитудах внешней гармонической силы обнаружен анизотропный стохастический резонанс, который характеризуется сильной анизотропией траекторий, локализованных в двух взаимно перпендикулярных направлениях. При анизотропном стохастическом резонансе под действием белого шума происходит усиление амплитуды периодического сигнала за счет перераспределения энергии между взаимодействующими фазовыми переходами.

Проведено экспериментальное исследование экстремальных температурных пульсаций при переходе от пузырькового к пленочному режиму кипения воды на нагревателе при периодическом тепловыделении. Показано, что при низких частотах периодического тепловыделения внешний шум приводит к перемежаемости режимов пузырькового и пленочного кипения и росту амплитуды температурных пульсаций. В качестве источника шума использовались пузыри воздуха, барботирующие через воду. Тонкая струя воздуха, состоящая из отдельных пузырей, подавалась через предварительно нагретую медную трубку в зону кипения воды на проволочном нагревателе. Результаты интерпретируются как стохастический резонансный отклик системы, когда периодическая составляющая пульсаций возрастает в присутствии шума.

На рис. 8 приведена последовательность измеренных реализаций падения напряжения на нагревателе с периодической нагрузкой при увеличении интенсивности источника дополнительного шума. Верхняя реализация соответствует устойчивому режиму пузырькового кипения. При росте интенсивности шума наблюдалась смена режимов кипения пузырькового и пленочного. Амплитуда колебаний при этом возрастала приблизительно в 4 раза. Соответственно возрастала и амплитуда колебаний тока в цепи.

κ , отн. ед.

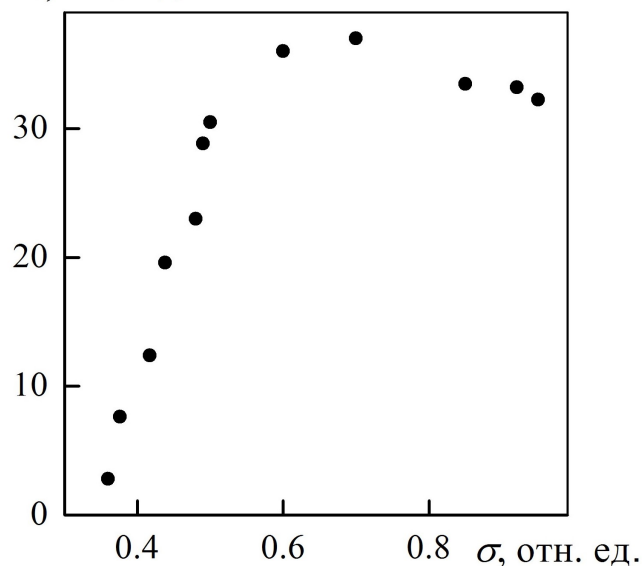


Рис. 9. Зависимость мощности пульсаций κ на частоте периодического воздействия от относительной интенсивности шума σ . Частота внешнего периодического сигнала $f_0 = 0.05$ Гц.

По измеренным реализациям определялись спектры мощности и амплитуды пульсаций. Интенсивность спектральной линии на основной частоте определяет мощность процесса на частоте периодического воздействия. На рис. 9 показана зависимость мощности пульсаций к на частоте периодического воздействия от относительной интенсивности шума σ .

С увеличением интенсивности дополнительного шума до значений, при которых начинали происходить переходы между двумя режимами кипения, мощность периодических пульсаций возрастала и, достигнув максимума, начинала убывать (рис. 9). Подобное немонотонное поведение характерно для зависимостей коэффициентов усиления мощности периодического сигнала от интенсивности шума при стохастическом резонансе.

Экспериментально исследованы экстремальные температурные пульсации при переходе от пузырькового к пленочному режиму кипения воды на платиновом проволочном нагревателе при периодическом тепловыделении. Обнаружено, что при низких частотах периодического тепловыделения внешний шум приводил к чередованиям режимов пузырькового и пленочного кипения и росту амплитуды температурных пульсаций. Результаты интерпретируются как стохастический резонансный отклик системы, когда периодическая составляющая пульсаций возрастает в присутствии шума.

Экспериментально обнаруженные крупномасштабные пульсации с низкочастотной расходимостью спектров мощности, обратно пропорциональной частоте, при неравновесных фазовых переходах различной природы (при переходе от пузырькового режима кипения воды к пленочному, при интенсивной ультразвуковой кавитации, в переходных режимах горения) имеют вид фрактальных временных рядов, обладающих свойством масштабной инвариантности. Фрактальный вид имеют кавитационные облака вблизи излучателя ультразвукового поля, подробно описанные в пункте 1.2.4.4 главы 1.2. Фрактальные кластеры образуются при неравновесной кристаллизации воды из твердого аморфного состояния, которое можно получить при неравновесной низкотемпературной конденсации молекулярных пучков в вакууме.

Во **второй части** диссертации приводятся результаты экспериментального исследования кристаллизации низкотемпературных конденсатов аморфного льда и связанное с этим получение гидратов компонентов природного газа методом низкотемпературной конденсации молекулярных пучков на охлаждаемую жидким азотом поверхность.

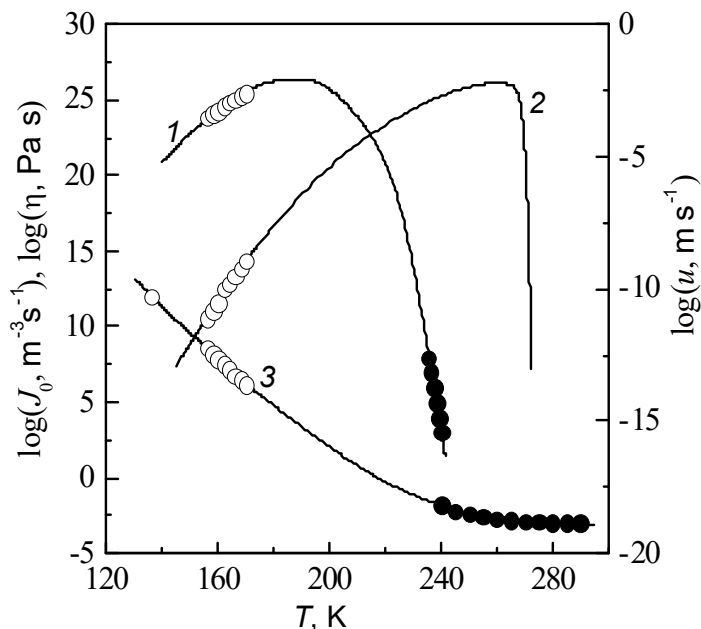


Рис. 10. Температурная зависимость стационарной частоты зародышеобразования (1), скорости роста кристалла (2) и вязкости (3) в переохлажденной воде.

метод осаждения паров воды и газа на охлаждаемую жидким азотом подложку в вакууме.

Большая часть **главы 2.1.** посвящена кинетике кристаллизации аморфного льда, получаемого осаждением паров воды на охлаждаемую жидким азотом поверхность в вакууме. Отмечено, что аморфный лед может содержать значительные пустоты (до 230 м²/г) и образовывать водородные связи, которые исчезают после отжига в вакууме при температурах 120–140 К, когда стекло переходит в сверхпереохлажденную высоковязкую жидкую воду.

Рассмотрена кинетика кристаллизации аморфного льда при нагреве образцов. На рис. 10 приведена температурная зависимость скорости роста кристалла, стационарной частоты зародышеобразования и вязкости аморфного льда от температуры [11]. Видно, что с увеличением температуры увеличивается частота зародышеобразования и скорость роста кристалла, вязкость аморфного образца при этом уменьшается. При определенном соотношении этих параметров происходит взрывная кристаллизация пленки аморфного льда.

При низких температурах аморфное состояние стабилизируется высокой вязкостью и малой величиной скорости зарождения кристаллической фазы. Нагрев полученных конденсатов сопровождается их стеклованием (размягчением) и последующей спонтанной кристаллизацией. В опубликованных ранее работах [7] показано, что гомогенное зародышеобразование играет определяющую роль при образовании кристаллов в аморфных конденсатах однокомпонентных жидкостей. Далее рассматриваются способы получения аморфного льда и газовых гидратов мето-

Аморфный лед получали в вакуумном криостате осаждением паров воды на охлаждаемую жидким азотом медную подложку. В камере криостата поддерживался вакуум не хуже 10^{-5} mm Hg. Исследуемые образцы, приготовленные при температуре жидкого азота со скоростью осаждения 200 мкм/ч, имели толщину 100–200 мкм, диаметр – 5 мм. Скорость осаждения определялась температурой (~ 280 – 290 K) и площадью свободной поверхности воды. В опытах применялась дважды дистиллированная вода. Для исследования кинетики кристаллизации использовался метод дифференциального термического анализа.

Опыты проводились в режиме непрерывного нагрева с постоянной скоростью в диапазоне 0.03–1 K/с. При кристаллизации образца наблюдалось резкое выделение тепла, которое регистрировалось дифференциальной термопарой. На рис. 11 показаны типичные термограммы кристаллизации аморфного льда при скоростях нагрева 0.05 K/с и 1 K/с. Воспроизводимость сигнала кристаллизации по температуре составляла ± 0.5 K. Положение тепловых сигналов кристаллизации на температурной шкале не зависело от скорости осаждения образца и определялось только скоростью нагрева. Увеличение скорости нагрева конденсата приводило к смещению сигнала тепловыделения в сторону высоких температур. Если образцы получали при температурах, не превышающих 130 K, то термограммы кристаллизации не отличались друг от друга. На термограммах образцов, полученных при более высоких температурах, было видно, что тепловыделение происходило менее интенсивно и заканчивалось раньше. Такую пороговую зависимость характера кристаллизации от температуры подложки при осаждении образца можно объяснить присутствием в образцах готовых центров кристаллизации. При высоких температурах осаждения получается более высокая концентрация готовых центров, и кристаллизация идет в основном за счет их роста. С понижением температуры подложки концентрация готовых центров уменьшается и, когда она становится меньше некоторой определенной ве-

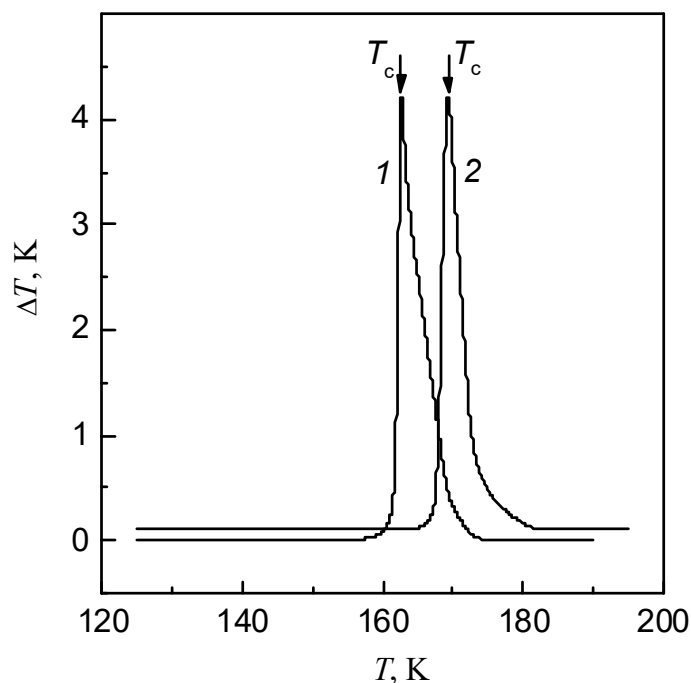


Рис. 11. Показания дифференциальной термопары при кристаллизации аморфного конденсата воды при нагреве со скоростью 0.05 K/с (1) и 1 K/с (2).

личины, кристаллизация идет в основном на гомогенных зародышах. У таких образцов температура кристаллизации хорошо воспроизводилась и зависела только от скорости нагрева образца.

Аморфная вода низкой плотности может содержать большое количество пустот в объеме образца. Если эти пустоты заполнить газом, то при отжиге могут образовываться газовые гидраты из аморфной воды. В экспериментальных исследованиях, проведенных в Институте теплофизики УрО РАН, было показано, что при неравновесной низкотемпературной конденсации молекулярных пучков воды и газа возможно образование гидратов. Исследование способов получения гидратов компонентов природного газа и водорода является актуальной проблемой энергетики для совершенствования технологии хранения и транспортировки энергоносителей.

В главе 2.2 приведен литературный обзор исследований газовых гидратов. Объяснены основы строения и получения газовых гидратов. Гидраты природного газа, т.е. природные газовые ресурсы, которые оставались стабильными в течение миллионов лет, были найдены в 1960-х годах. Эти льдоподобные твердые соединения, содержащие углеводороды, присутствуют на морском дне и в вечной мерзлоте. Ресурсы гидратов газа имеют более разнообразное распределение географически и существуют в гораздо большем объеме, чем традиционные и нетрадиционные источники углеводородов, что увеличивает интерес к газовым гидратам по всему миру. Считается, что в газогидратных образованиях содержится от $2.0 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$ до $1.2 \cdot 10^{17} \text{ м}^3$ метана. Это относительно большое количество по сравнению с $1.5 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$ метана, который, по оценкам, существует в условных запасах газа. Иными словами, известные запасы углеводородов в газогидратном состоянии во много раз превосходят запасы углеводородов во всех других видах. Хотя гидрат природного газа содержит огромные запасы энергии, добыча из него углеводородов является чрезвычайно сложной и практически не осуществима.

Химическая структура и стабильность гидратов природного газа достаточно хорошо исследованы. Газовые гидраты образуются при определенных наборах условий: высокого

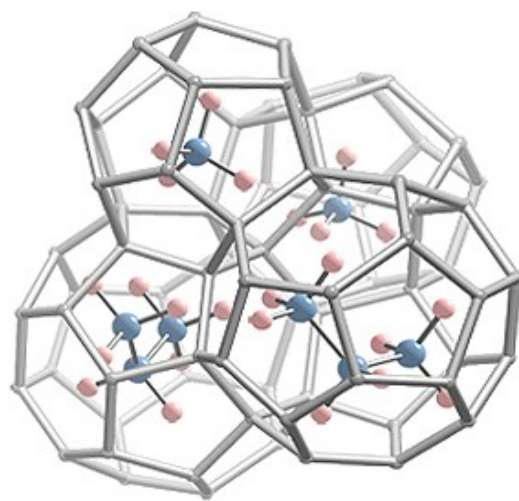


Рис. 12. Кристаллическая структура гидрата метана (элементарная ячейка: $6\text{T} \cdot 2\text{D} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$).

давления и низкой температуры, за пределами которых газ и вода обычно существуют в отдельных фазах. В настоящее время известно больше полутора десятка клатратных каркасов, из них наиболее часто встречающиеся три – это кубическая структура I (КС-I), кубическая структура II (КС-II) и гексагональная структура (ГС-III). Структура гидратов определяется размерами, давлением и температурой, а также химической природой молекул газа.

Из молекул воды можно строить рыхлые и близкие по энергии структуры благодаря тетраэдрической координации и гибкости *H*-связи по длине и по углу. У наиболее устойчивой структуры – *Ih* (обычный лед), все длины связей и углы между ними практически одинаковы и равны 2.76 Å и 109.5° соответственно. Но, несмотря на очень низкий для твердого тела коэффициент упаковки, полости в этой структуре невелики и могут включать в себя такие молекулы, как *H*₂ и *He*. Еще ряд структур может образоваться при небольших искажениях длины *H*-связей и углов между ними: более плотные, чем лед *Ih* (льды высокого давления) и более рыхлые (клатратные каркасы). Эти каркасные структуры в большинстве своем имеют полиэдрическое строение. На рисунке 12 в качестве примера приведена структура элементарной ячейки гидрата метана.

У газовых гидратов отсутствует химическая связь, так как при их образовании не происходит пространственного перераспределения электронной плотности в молекуле и спаривания валентных электронов. Силы Ван-дер-Ваальса очень малы, но благодаря их росту по мере сближения молекул энергия связи в клатратной молекуле равна около 20–40 кДж/моль. Отличие кристаллических решеток газового гидрата от льда заключается в том, что без наличия молекул «гостя», в виду ее термодинамической нестабильности, кристаллическая решетка газового гидрата не может существовать. Кроме того, хотя лед и образует ажурную решетку гексагональной структуры, однако образуемые им полости канального вида небольшого размера могут вместить молекулы газа типа водорода и гелия. В тоже время величины многих физических параметров (теплоемкость, плотность, модули Пуассона и Юнга) гидратов и гексагонального льда близки между собой. Различия наблюдаются только по некоторым свойствам, таким как: коэффициенты электро- и теплопроводности, линейного термического расширения и статические диэлектрические постоянные.

Когда происходит метастабильное сохранение гидрата при температурах ниже точки замерзания воды (< 273.2 К), но за пределами линии равновесия, наблюдается неожиданно медленная скорость диссоциации. Это явление называется в литературе

«самоконсервацией». Наиболее популярное объяснение состоит в том, что эндотермическая теплота диссоциации заставляет высвободившуюся воду образовывать тонкую корку льда на поверхности гидрата, предотвращая дальнейшую диссоциацию образца. Исследование явления самоконсервации для КС-I-гидратов метана, а также гидратов природного газа КС-II при 1 атм и температурах 242–271 К показало, что менее чем 0.5% первоначально хранившегося газа было высвобождено за 24 часа. Это явление может затруднить метод термической стимуляции или сброса давления, если используются ненадлежащие термодинамические условия. Это актуально для вечной мерзлоты, где температура гидрата может быть ниже точки замерзания воды. В случае морских месторождений, при средней температуре ~ 277.2 К, разгерметизация может вызывать локализованные зоны вблизи нижней границы, где температура может опускаться ниже точки замерзания воды, тем самым ограничивая выделение газа. С другой стороны, эффект самоконсервации может быть полезен при использовании гидратов для транспортировки и длительного хранения природного газа.

В настоящее время существует несколько запатентованных методов получения газовых гидратов. Большинство из них связаны с использованием низких температур и высоких давлений. При комнатных температурах такие давления могут достигать сотен бар, а при температурах близких к 0 С – десятки бар. При этом смесь воды и газа необходимо постоянно перемешивать. Гидраты метана, полученные таким образом, имеют рыхлую структуру. Для получения теплофизических свойств требуется внесение дополнительных поправок на структуру образцов. Кроме того, такие гидраты не обладают свойством самоконсервации и разлагаются при равновесных температурах диссоциации ~ 195 К.

На основании рассмотренных методов получения газовых гидратов в лабораторных и промышленных условиях с целью транспортировки и хранения природного газа, а так же методов добычи природного газа из газогидратных месторождений делается вывод о необходимости изучения данных соединений в лабораторных условиях с целью разработки новых способов получения газовых гидратов.

Глава 2.3 посвящена новому способу получения гидратов природного газа методом низкотемпературной конденсации молекулярных пучков и исследованию фазовых превращений в полученных образцах.

Схема экспериментальной установки для получения аморфных конденсатов воды и водно-газовых смесей приведена на рис. 13. При помощи откачного вакуумного поста ВУП-4 либо турбомолекулярного поста Ilmvac CDK 281 UHV в вакуумной камере 1 поддерживалось давление не хуже 10^{-5} mm Hg. На охлаждаемой жидким азотом медной подложке 2 был закреплен датчик 7. Понижение температуры подложки до 65 К достигалось откачкой паров азота 6. Пары воды и газ по капиллярам 9 свободным потоком в вакууме осаждаются на датчик, в результате чего получается образец 8. На капилляре, по которому подводился газ, был установлен регулятор массового расхода газа Bronkhorst EL-FLOW F-201CV, который позволял регулировать подачу в диапазоне от 0.1 mln/min до 5.5 mln/min. Расход паров воды измеряли по количеству испарившейся со свободной поверхности капилляра жидкости. Маска 4 закрывает провода и позволяет образцу осаждаться только на измерительной части датчика, а экран 5 предотвращает излишний разлет молекулярных пучков в камеру. Для получения образцов постоянного состава воспроизводились условия осаждения двухкомпонентных конденсатов при фиксированных расходах воды и газа. Большинство экспериментов проводились при скоростях осаждения ~ 200 мкм/ч, что позволяло получать образцы толщиной до 2 мм.

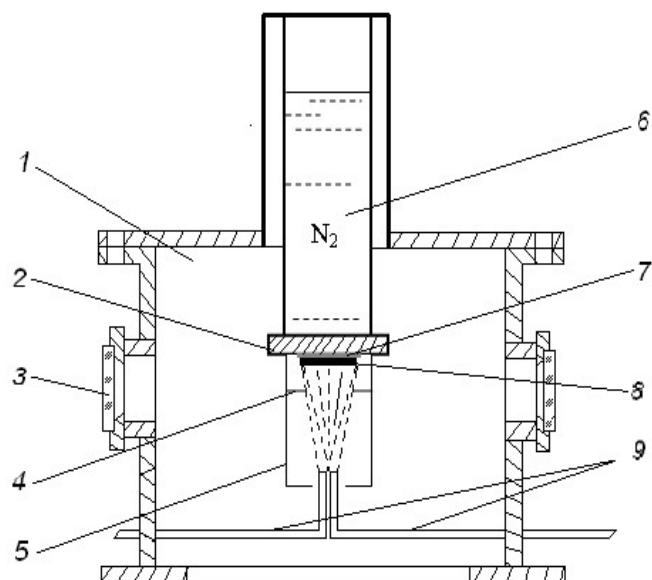


Рис. 13. Схема способа получения газового гидрата в вакуумном криостате: 1 – вакуумная камера, 2 – медная подложка, 3 – окно, 4 – маска, 5 – экран, 6 – жидкий азот, 7 – емкостный датчик, 8 – водно-газовый конденсат, 9 – паропровод.

На рис. 14 изображен емкостной датчик, который использовался для наблюдения за образцом. Датчик закреплялся на подложке и с его помощью можно было определить температуры стеклования и кристаллизации образца. Данный метод успешно использовался при изучении стеклования воды и водных растворов органических жидкостей. Датчик был изготовлен методом термического напыления и представлял собой тонкопленочный конденсатор. На рис. 14 видно, что обкладками конденсатора служили тонкие медные полоски шириной 100 мкм и высотой 50 мкм. Эти

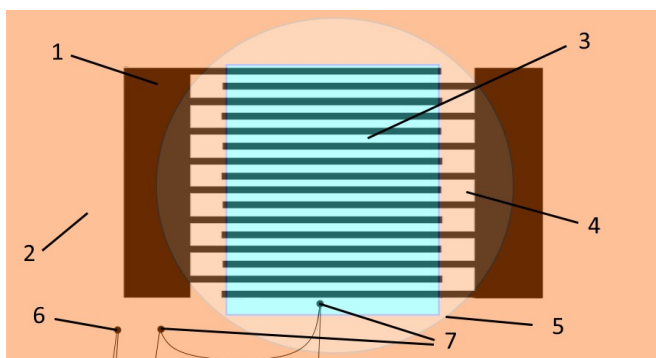


Рис. 14. Емкостный датчик 1– пленочный конденсатор под маской, 2 – маска, 3 – образец на датчике, 4 – образец на маске, 5 – экран, 6 – термопара, 7 – дифференциальная термопара.

мензурку с пентаном. Одно колено мензурки было наглухо запаено и заполнено жидкостью. При нагреве образец плавился, а выделившийся газ собирался в запаенном колене, вытесняя пентан в открытом колене мензурки. По повышению уровня пентана находили объем выделившегося газа. Количество воды определялось взвешиванием. Зная количество воды и газа, определяли состав образцов. Погрешность между измеренным и заданным значением концентрации не превышала 3%.

Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь и емкости датчика от температуры осажденного образца смеси аморфного льда с этаном в диапазоне 80-200 К показана на рис. 15. На этом же рисунке представлена зависимость газовыделения из образца от температуры. Для представленного эксперимента скорость нагрева составляла 0.03 К/сек, а содержание этана 7 массовых %. Из рисунка видно, что при температурах выше 140 К значения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь датчика возрастают. Такое поведение связано со структурной релаксацией в образце при стекловании. При температуре 173 К происходит резкое уменьшение значения показаний датчика, вызванное кристаллизацией образца. Поведение кривых после сигнала, связанного с кристаллизацией, как для емкости, так и для $\text{tg}\delta$ характерно для кристаллических образцов. Если после сигнала кристаллизации образец охладить, то последующие циклы нагрева и охлаждения пойдут по кривой l' . В случае с сигналом стеклования ход кривой будет воспроизводиться по пути l . Полученная температура кристаллизации для смеси вода–этан отличается от температуры кристаллизации чистой воды (160 К), тогда как температуры стеклования не меняются при добавлении примесей. На кривой газовыделения отчетливо виден пик, связан-

полоски были нанесены на диэлектрическую пластину 20×20 мм, толщиной 0.2 мм. Образцы, получаемые в экспериментах, были толщиной порядка 0.1-2 мм. В экспериментах наблюдали изменение от температуры емкости датчика и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$.

Для определения состава полученной двухкомпонентной смеси образец извлекали из вакуумной камеры и помещали в стеклянную U-образную

ный с возгонкой чистого этана (80-100 К) и второй пик, связанный с крипом образца при стекловании. Начало второго пика совпадает с началом перехода из твердого аморфного состояния в жидкое вязко текучее. Прекращение газовыделения совпадало с кристаллизацией образца.

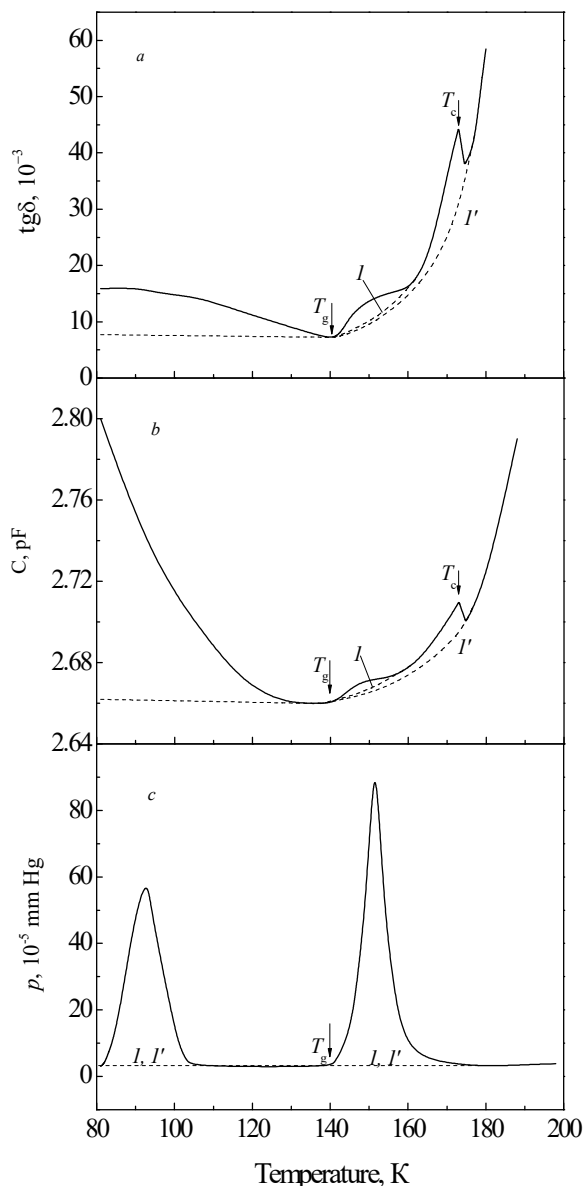


Рис. 15. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (а), емкости датчика (б) и показания датчика газовыделения (с) при нагреве аморфного конденсата смеси вода–этан. Содержание газа в образце составляет 7 масс. %.

Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для различных составов двухкомпонентной смеси представлена на рис. 16, где: а – метан 2, 4 и 10 масс.%; б – этан 4, 7 и 10 масс.%; в – пропан 6, 10 и 13 масс.%; г – диоксид углерода 6, 12 и 18 масс. %. Для всех графиков выбрана одна скорость нагрева образцов 0.03 К/с. В таких условиях температура стеклования чистой аморфной воды 139 К, а температура кристаллизации 161 К. Эти данные совпадают с полученными в работе M.Z. Faizullin, et al, 2010 и согласуются с результатами дифференциально-термического анализа и калориметрическими исследованиями. Из рисунка 16 видно, что температура кристаллизации T_c увеличивается с ростом концентрации гостевых молекул (а – метана до 175 К при его содержании 10 % масс, б – этана до 174 К при его содержании 10 % масс, в – пропана до 171К при его содержании 13 % масс, г – диоксида углерода до 167 К при его содержании 18 % масс). Температура стеклования T_g практически не меняется по сравнению с чистой водой. Увеличение концентрации гостевых молекул приводит к по-

степенному вырождению сигнала кристаллизации. Полное исчезновение сигнала кристаллизации происходит при концентрациях газов, близких к максимально воз-

возможным для равновесного существования гидратов этих компонентов (15 % масс – для метана, 12 % масс – для этана, 13 % масс – для пропана, 20 % масс – для диоксида углерода). Попытка получения образцов с большей концентрацией газов приводила к нарушению вакуума в криостате и образованию кристаллического конденсата.

Присутствие газа в образце приводит к сдвигу температуры кристаллизации в сторону высоких температур, так как на формирование кристаллической решетки накладываются ограничения, связанные с диффузионными процессами в двухкомпонентной системе. Заметного влияния изменения концентрации газа на температуру стеклования не выявлено.

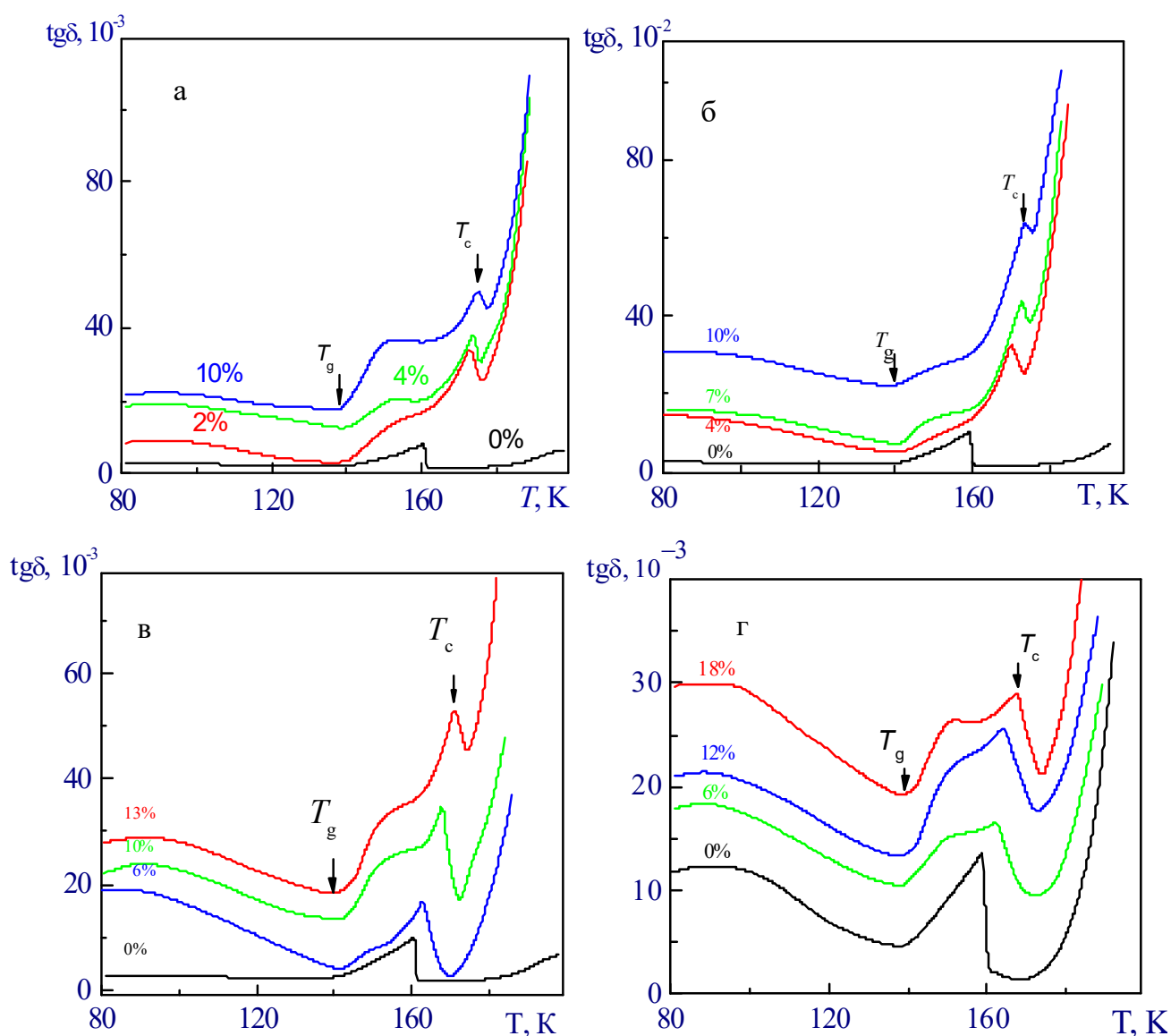


Рис. 16. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием: а – метана 2, 4 и 10 масс.%; б – этана 4, 7 и 10 масс.%; в – пропана 6, 10 и 13 масс. %; г – диоксида углерода 6, 12 и 18 масс. %.

Таким образом, при кристаллизации конденсата происходит образование газового гидрата. Лавинообразное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа и не приводит к их вытеснению движением фронта кристаллизации. При атмосферном давлении сохранение газового гидрата наблюдается вплоть до температур таяния льда. Образцы, полученные при максимальном расходе метана, этана, пропана и диоксида углерода без нарушения вакуума в криостате при конденсации, содержали концентрации, близкие к максимально возможным для гидратов этих газов.

В **заключении** приведены основные результаты работы и сделаны общие выводы, а именно:

1. Разработаны методические подходы к экспериментальному исследованию экстремальных пульсаций в критических и переходных режимах тепломассопереноса с фазовыми переходами.
2. Экспериментально исследована динамика флуктуаций в кризисных режимах кипения и при акустической кавитации жидкостей. Показано, что в переходных режимах кипения (переход от пузырькового к пленочному кипению на платиновом проволочном нагревателе, кризис кипения на пористой поверхности, переход капли на горячей поверхности к сфероидальному состоянию) и при акустической кавитации жидкостей возможно возникновение флуктуационных процессов с расходящимися спектральными характеристиками.
3. Исследованы сценарии перехода к критическому поведению с низкочастотной расходимостью спектров. Показано, что, увеличение высокочастотной границы $1/f$ поведения спектров мощности понижает низкочастотную границу, что свидетельствует о нарастании крупномасштабных выбросов. Показано, что «хвосты» функции распределения длительности экстремальных пульсаций подчиняются степенному закону.
4. Найдено соотношение, связывающее показатели степени в частотной зависимости спектров мощности и функции распределения длительности пульсаций. С экспериментальной точки зрения диагностика спектральных характеристик осуществляется точнее и легче, чем диагностика амплитудных распределений пульсаций. В тех случаях, когда известна только частотная зависимость спектров мощности флуктуаций, соотношения между показателями позволяют получать информацию о распределениях крупномасштабных выбросов и оценить опасные амплитуды.

5. Проведено экспериментальное исследование экстремальных температурных пульсаций при переходе от пузырькового к пленочному режиму кипения воды на платиновом проволочном нагревателе при периодическом тепловыделении. Показано, что при низких частотах периодического тепловыделения внешний шум приводит к перемежаемости режимов пузырькового и пленочного кипения и росту амплитуды температурных пульсаций. Результаты интерпретируются как стохастический резонансный отклик системы, когда периодическая составляющая пульсаций возрастает в присутствии шума.
6. Численными методами исследована пространственно распределенная система нелинейных стохастических дифференциальных уравнений, описывающая взаимодействующие неравновесные фазовые переходы в одномерном и двумерном случаях. Показано, что система в широком диапазоне изменения начальных условий и интенсивности внешнего шума характеризуется $1/f$ поведением спектров мощности и масштабно-инвариантной функцией распределения флуктуаций.
7. Показана возможность формирования гидратов при кристаллизации в насыщенных газом низкотемпературных слоях аморфного льда, полученных осаждением молекулярных пучков на охлажденную жидким азотом подложку.
8. Самоконсервация обеспечивала сохранение гидратов в метастабильном состоянии при температурах значительно выше их равновесных температур диссоциации. При атмосферном давлении метастабильное сохранение гидратов диоксида углерода, метана, этана и пропана наблюдается вплоть до ~ 273 К.
9. На основе реализованного экспериментального метода формирования газовых гидратов получены образцы гидратов компонентов природного газа, содержащие до 15 масс % метана (160 м^3 газа в 1 м^3 образца), 12 масс % этана (100 м^3 газа в 1 м^3 образца), 13 масс % пропана (70 м^3 газа в 1 м^3 образца), 23 масс % диоксида углерода (170 м^3 газа в 1 м^3 образца), что соответствует их равновесным значениям.

Список публикаций по тематике диссертации из перечня ВАК

1. $1/f$ -шум в колебательных режимах горения / А.В. Решетников и др. // Доклады Академии наук. – 2000. – Т. 374. – В. 4. – С. 481–483.
2. Self-organized criticality and $1/f$ -noise at interacting nonequilibrium phase transitions / V.N. Skokov et al. // Physica A. – 2001. – V. 293. – P. 1–12.
3. $1/f$ -шум при взаимодействии фазовых переходов / В.Н. Скоков и др. // Теплофизика высоких температур. – 2001. – Т. 39. – В. 2. – С. 316–321.

4. Фликкер-шум и самоорганизованная критичность в кризисных режимах кипения / А.В. Решетников и др. // Прикладная механика и техническая физика. – 2002. – Т. 41. – №1. – С. 131–136.
5. $1/f$ noise and self-organized criticality in crisis regimes of heat and mass transfer / V.N. Skokov et al. // Int. J. Heat and Mass Transfer. – 2003. – V. 46. – P. 1879–1883.
6. Капля на горячей плите: появление $1/f$ -шума при переходе к сфероидальной форме / В.П. Скрипов и др. // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73. – В. 6. – С. 21–23.
7. $1/f$ спектр при акустической кавитации / В.П. Коверда и др. // Письма в Журнал технической физики. – 2004. – Т. 30. – № 22. – С.31-36.
8. Flicker-noise in superheated liquid jets / A.V. Reshetnikov et al. // Heat Transfer Research. – 2004. – V. 35. – №1-2. – P.80–88.
9. Пульсации с $1/f$ спектром при акустической кавитации воды / В.П. Коверда и др. // Теплофизика высоких температур. – 2005. – Т. 43. – В. 4. – С.631–636.
10. Самоорганизованная критичность при акустической кавитации жидкостей / В.П. Коверда и др. // Доклады Академии наук. – 2005. – Т. 404. – №5. – С. 615–617.
11. $1/f$ fluctuations under acoustic cavitation of liquids / V.N. Skokov et al. // Physica A. – 2006. – V. 364. – P. 63-69.
12. Boiling up of jets of superheated ethanol-water solutions / A.V. Reshetnikov et al. // Journal of Engineering Thermophysics. – 2007. – V. 16. – №4. – P. 244-248.
13. Спектры мощности флуктуаций при кавитации глицерина в ультразвуковом поле / В.Н. Скоков и др. // Теплофизика и аэромеханика. – 2007. – Т. 14. – №1. – С. 51-56.
14. Динамика флуктуаций и $1/f$ спектры при акустической кавитации жидкостей / В.Н. Скоков и др. // Акустический журнал. – 2007. – Т. 53. – №2. – С. 168-173.
15. $1/f$ fluctuations in boiling crisis / A.V. Vinogradov et al. // Heat Transfer Research. – 2007. – V. 38. – № 5. – P. 399-406.
16. Vinogradov, A.V. Spectral characteristics of fluctuations in ultrasonic cavitation of water and glycerin / A.V. Vinogradov // Heat Transfer Research. – 2008. – V. 39. – №6. – P. 519-527.
17. Dynamics of transition processes and structure formation in critical heat–mass exchange modes during liquid boiling and cavitation / A.N. Pavlenko et al. // Journal of Engineering Thermophysics. – 2009. – V. 18. – №1. – P. 20-38.

18. Виноградов, А.В. Флуктуационные процессы со спектром мощности $1/f^\alpha$ -вида при акустической кавитации воды / А.В. Виноградов // Тепловые процессы в технике. – 2009. – Т. 1 – №11 – С.483-487.
19. Низкочастотные пульсации с $1/f^\alpha$ спектром мощности при кавитации воды / В.Н. Скоков и др. // Теплофизика высоких температур. – 2010. – Т. 48. – №5. – С.741-748.
20. Низкочастотные колебания интенсивности лазерного луча, прошедшего через систему кавитационных кластеров воды / В.Н. Скоков и др. // Теплофизика и аэромеханика. – 2010. – Т. 17. – №1. – С. 109-118.
21. Динамические характеристики вскипающих струй перегретых водных растворов / А.В. Решетников и др. // Теплоэнергетика. – 2010. – № 8. – С. 69-73.
22. Файзуллин, М.З. Стеклование и кристаллизация низкотемпературных аморфных конденсатов водно-пропановой смеси / М.З. Файзуллин, А.В. Виноградов, В.П. Коверда // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 442. – №3. – С. 1-3.
23. Коверда, В.П. Устойчивость низкочастотных пульсаций в переходных режимах теплообмена с фазовыми превращениями / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, А.В. Виноградов // Теплофизика высоких температур. – 2013. – Т. 51. – №3. – С. 471-476.
24. Файзуллин, М.З. Получение газовых гидратов неравновесной конденсацией молекулярных пучков / М.З. Файзуллин, А.В. Виноградов, В.П. Коверда // Письма в Журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – №17. – С. 61-70.
25. Faizullin, M.Z. Formation of clathrate hydrates under crystallization of gas-saturated amorphous ice / M.Z. Faizullin, A.V. Vinogradov, V.P. Koverda // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2013. – V. 65. – P. 649-654.
26. Виноградов, А.В. Стохастический резонансный отклик в переходном режиме кипения при периодическом тепловыделении / А.В. Виноградов, В.Н. Скоков, В.П. Коверда // Доклады Академии наук. – 2014. – Т. 458. – №5. – С. 531-534.
27. Формирование газового гидрата при кристаллизации аморфного льда, насыщенного этаном / М.З. Файзуллин и др. // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – №10. – С. 1517-1522.
28. Файзуллин, М.З. Свойства газовых гидратов, полученных неравновесной конденсацией молекулярных пучков / М.З. Файзуллин, А.В. Виноградов, В.П. Коверда // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52. – №6. – С. 852-862.
29. Stochastic resonance at nonequilibrium phase transitions / V.N. Skokov et al. // Physica A. – 2015. – V. 430. – P. 65-72.

30. Faizullin, M.Z. Hydrate formation in layers of gas-saturated amorphous ice / M.Z. Faizullin, A.V. Vinogradov, V.P. Koverda // Chemical Engineering Science. – 2015. – V. 130. – P. 135-143.
31. Стохастический резонанс в кризисном режиме кипения при периодическом тепловыделении / В.Н. Скоков и др. // Теплофизика высоких температур. – 2016. – Т. 54. – №3. – С. 366-370.
32. Nonstationary nucleation (explosive crystallization) in layers of amorphous ice prepared by low-temperature condensation of supersonic molecular beams / M.Z. Faizullin et al. // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2017. – V. 108. – P. 1292-1296.
33. Нестационарная нуклеация в слоях аморфного льда в присутствии искусственно внесенных кристаллических центров / М.З. Файзуллин и др. // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 472. – №6. – С. 645-649.
34. Phase stability of low-temperature amorphous condensates of water and water-gas mixtures / M.Z. Faizullin et al. // Interfacial Phenomena and Heat Transfer. – 2017. – V. 5. – №2. – P. 143-151.
35. Kinetics of decay of highly non-equilibrium metastable states of gas-saturated amorphous ice in the presence of artificially introduced crystal centers / M.Z. Faizullin et al. // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2019. – V. 143. – P. 1185-1192.
36. М. З. Файзуллин, А. В. Виноградов, А. С. Томин, В. П. Коверда, Исследование процессов конденсации и кристаллизации при образовании газовых гидратов в сверхзвуковых струях // Теплофизика высоких температур. 2019. Т.57. №5. с. 769–776.