

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Виноградова Андрея Владимировича **«Неравновесные процессы распада метастабильных состояний при кипении и образовании газовых гидратов»**, представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника»

Диссертационная работа Виноградова Андрея Владимировича посвящена исследованию динамики критических и переходных процессов тепломассообмена при интенсивных фазовых превращениях.

1. Актуальность темы диссертации

Эффективность работы современного энергетического оборудования в значительной степени достигается путем повышения энергонапряженности процессов получения и передачи тепла. Это обуславливает чувствительность работы оборудования к отклонениям от штатного режима и аварийным ситуациям. Чем выше энергонапряженность, тем выше масштаб флуктуаций тепломассообменных процессов и вероятность появления экстремальных значений. Особенностью экстремальных флуктуаций является их степенная релаксация, в отличие от экспоненциальной релаксации в равновесных процессах. Другой особенностью таких флуктуаций является обратно пропорциональная зависимость мощности флуктуаций от частоты. Это означает, что чем реже событие, тем оно разрушительнее. В этой связи актуальны исследования причин возникновения и способов предотвращения и подавления таких флуктуаций, в том числе в энергетическом оборудовании.

Актуальны исследования процессов образования, стабилизации и распада газовых гидратов. Известно, что подавляющая часть природного газа нашей планеты находится в газогидратном состоянии. Технология их безопасной добычи и хранения в настоящее время отсутствует. Однако в будущем газовые гидраты могут стать неисчерпаемым источником энергии, благодаря их огромным запасам и широкой зоне распространения. Интерес к исследованию газовых гидратов обусловлен также их большой энергоемкостью. Данное свойство газогидратного состояния может использоваться в некоторых перспективных технологиях, например, в технологии транспортировки (в отсутствии трубопровода) природного газа в твердом состоянии при повышенном статическом давлении и пониженной температуре, при создании подземных хранилищ газа вблизи крупных потребителей, в методах утилизации углекислого газа и т.д.

2. Структура и содержание работы

Диссертация состоит из введения, двух частей (в первой части четыре главы, во второй части три главы), заключения и списка литературы. Общий объем диссертационной работы составляет 270 страниц, включая 128 рисунков и 2 таблицы. Список литературы содержит 327 источников.

Во введении обоснована актуальность темы и цель, научная и практическая новизна и значимость работы. Приведены сведения о личном вкладе и публикациях автора, апробации работы на Российских и международных конференциях.

В главе 1.1 сделан обзор и проведен анализ моделей флуктуационных процессов с $1/f$ спектрами. Показано, что флуктуации с расходящимися спектральными характеристиками могут проявляться в различных теплофизических системах с фазовыми переходами. Сделан вывод об актуальности экспериментального исследования динамики флуктуаций в различных процессах, сопровождаемых неравновесными фазовыми переходами.

Глава 1.2 посвящена экспериментальному исследованию флуктуационных процессов при кризисе кипения и при акустической кавитации жидкостей. Описаны методики

проведения экспериментов и обработки экспериментальных данных. Найдены спектры мощности флуктуаций для различных систем, связанных с кипением:

- флуктуации при переходе от пузырькового к пленочному кипению на платиновом проволочном нагревателе;
- флуктуации в переходных режимах кипения жидкой капли на горизонтальной греющей поверхности;
- при кипении на пористой поверхности;
- при ультразвуковой кавитации жидкостей.

На основе анализа полученных экспериментальных результатов сделан вывод, что обнаруженные флуктуации с $1/f$ спектром обладают свойствами масштабной инвариантности.

Показано, что в переходных режимах кипения (платиновый проволочный нагреватель; кипение 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 случаю. Показано, что увеличение высокочастотной границы $1/f$ поведения спектров мощности понижает низкочастотную границу. Это свидетельствует о нарастании неустойчивости и может служить предвестником крупномасштабных выбросов.

В главе 1.3 рассмотрены результаты экспериментальных исследований флуктуационных процессов в дуговом электрическом разряде с холодным катодом и при колебательных режимах горения.

Глава 1.4 посвящена экспериментальному исследованию стохастического резонансного отклика при кипении. Даны общие понятия данного явления. 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. Результаты интерпретируются как стохастический резонансный отклик системы, когда периодическая составляющая пульсаций возрастает в присутствии шума.

В главе 2.1 приведены результаты исследований кинетики кристаллизации аморфного льда, получаемого осаждением паров воды на охлаждаемую жидким азотом поверхность в вакууме. Отмечено, что аморфный лед может содержать значительные пустоты (до $230 \text{ м}^2/\text{г}$) и образовывать водородные связи, которые исчезают после отжига в вакууме при температурах $120\text{--}140\text{ К}$, когда стекло переходит в сильно переохлажденную высоковязкую жидкую воду. Для исследования кинетики кристаллизации использовался метод дифференциального термического анализа.

В главе 2.2 приведен подробный литературный обзор по газовым гидратам. Изложены основы строения и формирования газовых гидратов. Рассмотрены различные методы получения газовых гидратов в лабораторных и промышленных условиях с целью транспортировки и хранения природного газа, а также технологий добычи природного газа из газогидратных месторождений. На основе анализа известных методов сделан вывод о необходимости изучения газогидратов в лабораторных условиях с целью разработки новых способов их синтеза.

В главе 2.3 описан новый способ получения гидратов природного газа методом низкотемпературной конденсации молекулярных пучков. Приведены результаты исследований фазовых превращений в полученных образцах. Описана экспериментальная установка, методика получения газовых гидратов и исследования их свойств.

С помощью описанного способа получены следующие образцы гидратов компонентов природного газа:

- 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).

Полученные автором в экспериментах концентрации газа близки к их равновесным значениям.

В заключении диссертации сформулированы основные выводы, обоснованность которых не вызывает сомнения.

Список литературы содержит 327 источников. Это как классические, так и современные работы, что говорит о хорошей осведомленности автора о современном состоянии науки в представленной области исследований.

3. Научная новизна диссертационной работы

Диссертантом впервые экспериментально получены спектральные характеристики флуктуационных процессов в различных процессах теплообмена, сопровождаемых интенсивными фазовыми превращениями:

- при переходе от пузырькового кипения к пленочному на проволочном нагревателе;
- при акустической кавитации жидкостей;
- при кипении капель на горизонтальной греющей поверхности;
- при кипении на капиллярно пористой поверхности;
- в колебательных режимах горения;
- в дуговом электрическом разряде.

Впервые получены гидраты с различной степенью заполнения клатратных полостей при распаде сильно метастабильных конденсатов аморфного льда и компонентов природного газа.

Экспериментально исследованы температурные границы существования метастабильного состояния, влияние скорости нагрева на температуры стеклования и кристаллизации конденсатов, диссоциации газовых гидратов.

4. Научная и практическая значимость полученных результатов

Показано, что проведение спектральной диагностики в процессах с развитой флуктуационной природой, где велика вероятность низкочастотных выбросов большой амплитуды, необходимо при прогнозировании устойчивости режимов теплообмена в различных элементах энергетического оборудования.

Разработанный метод получения газогидратов при неравновесной конденсации молекулярных пучков, с целью эффективной транспортировки и хранения природного газа, может послужить альтернативой уже существующим.

5. Обоснованность и достоверность научных положений, результатов и заключений диссертации

Достоверность полученных результатов основывается на корректности постановки самих решаемых задач, в полной мере соответствующих сформулированной цели работы, использованием современных апробированных и хорошо зарекомендовавших себя методов экспериментального исследования и средств измерения, повторяемостью результатов, а также сравнением с результатами других авторов.

6. Соответствие паспорту научной специальности

Содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника» в области исследования «Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого

понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах» (п. 1 паспорта специальности).

7. Публикации, отражающие основное содержание работы, и апробация работы

Результаты диссертационной работы подробно освещены в 36 публикациях в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в том числе в высокорейтинговых международных журналах, входящих в системы цитирования WoS и Scopus, докладывались на 30 Российских и международных конференциях.

По диссертации имеются следующие замечания:

1. Можно ли утверждать, что закономерности, полученные в первой части работы, являются универсальными? Ведь в работе рассматриваются только некоторые конкретные физические системы. Обладают ли эти закономерности какими-либо предсказательными свойствами? Т.е., можно ли на основе полученных результатов для какой-либо произвольной системы получить критерий, который бы позволял избежать появления случайных экстремальных пульсаций, возникающих в переходных и кризисных режимах тепломассопереноса?
2. В части 2 диссертации говорится, что при нагревании аморфного льда происходит его стеклование. При этом под стеклованием понимается его «размягчение». Такая терминология кажется не очень удачной, ведь аморфное состояние вещества является синонимом стеклообразного состояния.
3. Разве в формулу (2.5) для работы образования критического зародыша должен входить объем растущего кристаллического центра v ?
4. В главе 2.2 утверждается, что аморфная вода низкой плотности может содержать большое количество пустот в объеме образца. При этом, если эти пустоты заполнить газом, то при отжиге могут быть получены газовые гидраты. В дальнейшем приводится ряд экспериментов с метаном, этаном, пропаном и углекислым газом, где получаются структуры, похожие на газогидраты (по крайней мере, по массовому содержанию газа). Однако прямого доказательства (коим мог бы являться, например, структурный анализ), что это именно газовый гидрат, нет.
5. В проведенных экспериментах концентрация метана в закристаллизованном образце достигала 15 мас. %, в то время как для кубической структуры I типа содержание газа составляет 13.4 мас. %. Это может указывать на присутствие молекул метана в образце в некоем «свободном состоянии». Возникают вопросы. Насколько это правомерно с точки зрения строения вещества? Где доказательство, что в образце именно $15 - 13.4 = 1.6$ мас. % молекул метана в свободном состоянии? А может их больше, а в газогидратном состоянии меньше? Или же в образце и вовсе нет газогидрата, а все молекулы метана находятся в этом самом свободном состоянии? Это же относится и к экспериментам с другими газами.
6. Необходимо пояснение преимущества предложенного метода получения газогидратов над уже существующими. В чем оно заключается? В скорости, энергоэффективности, экономической целесообразности или в чем-либо другом?
7. В разделе, где говорится о научной и практической значимости работы, утверждается, что предложенный метод синтеза газовых гидратов в перспективе может быть применим для получения гидрата водорода, причем в промышленных масштабах (здесь говорится о хранении и транспортировке газа). При этом гидрат водорода автор в своей работе не получал. Чем вызвана такая уверенность?

Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе. Исследования, представленные в диссертации, выполнены на высоком научном уровне и имеют научную и практическую значимость.

Заключение

Диссертация Виноградова Андрея Владимировича «Неравновесные процессы распада метастабильных состояний при кипении и образовании газовых гидратов», представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника», является завершённой научно-исследовательской работой, совокупность новых научных результатов которой можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в области неравновесных процессов в многофазных средах, сопровождаемых интенсивными фазовыми превращениями. Работа содержит новые результаты экспериментальных исследований.

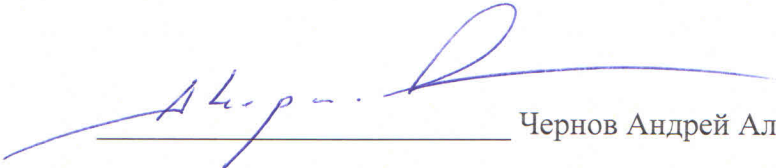
Автореферат диссертации составлен с соблюдением установленных требований, полностью отражает содержание рукописи.

Таким образом, представленная работа по актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней п. 9, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Виноградов Андрей Владимирович заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника».

Официальный оппонент:

Профессор РАН, доктор физико-математических наук (01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника»), доцент по специальности 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника», ведущий научный сотрудник лаборатории 4.2 «Синтеза новых материалов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук

«12» октября 2020 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: director@itp.nsc.ru

Тел.: 8(383)330-90-40

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

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




М.П.

М.С. Макаров