УТВЕРЖДАЮ: Заместичель директора ИТФ УрО РАН кф.-м.н. — М.С. Захаров 15 ноября 2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ **

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИТФ УрО РАН)

Диссертация на соискание степени доктора физико-математических наук «Неравновесные процессы распада метастабильных состояний при кипении и образовании газовых гидратов» выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теплофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИТФ УрО РАН)

В период подготовки диссертации с 1999 по 2018 гг. соискатель Виноградов Андрей Владимирович работал в лаборатории фазовых переходов и неравновесных процессов ИТФ УрО РАН. В настоящее время работает в должности директора ИТФ УрО РАН.

В 2002 г. Окончил с отличаем физический факультет Уральского государственного университета им. А.М. Горького по специальности «физика». В 2005 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 — Теплофизика и теоретическая теплотехника.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

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. 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.

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 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.

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

Помимо пульсаций с 1/f спектром, в кризисных режимах тепломассопереноса при нестационарной периодической нагрузке возможен стохастический резонансный отклик. Явление стохастического резонанса заключается в том, что отклик нелинейной системы на периодическое воздействие усиливается при добавлении шумового сигнала. 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 экстремальных пульсаций в энергетических и силовых установках является актуальной задачей.

В неравновесных условиях распад метастабильных фазовых состояний, помимо крупномасштабных пульсаций может приводить к образованию пространственных фрактальных структур и к формированию новых метастабильных фаз. Так при распаде твердого аморфного состояния, получаемого низкотемпературной конденсацией пара на охлаждаемую подложку, может наблюдаться явление взрывной кристаллизации и возникать пространственные фрактальные структуры. Взрывная кристаллизация является примером макроскопического проявления флуктуаций в сильно 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. Гидрат природного газа содержит огромные запасы энергии, а его добыча является чрезвычайно сложной и практически не реализована. Кроме того, гидраты рассматриваются в качестве своеобразных контейнеров для хранения и транспортировки газа в газогидратном состоянии. Исследование способов получения и устойчивости газовых гидратов, в частности, гидратов компонентов природного газа и водорода, является актуальной проблемой энергетики. Важное место в решении прикладных задач, связанных с газовыми гидратами, занимают работы, направленные на предупреждение и ликвидацию техногенного гидратообразования в газодобывающем и газоперекачивающем оборудовании.

Цель работы

Целью диссертации является комплексное исследование динамики критических и переходных процессов тепломассопереноса при высокоинтенсивных фазовых превращениях, включающее в себя изучение кинетики распада сильно неравновесных метастабильных состояний аморфного льда.

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.
- 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

- Определены спектральные характеристики флуктуационных процессов при тепломассопереносе 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; при дуговом электрическом разряде.
- Установлено, что в переходных режимах спектры мощности флуктуаций изменяются обратно пропорционально частоте. Выявлена масштабная инвариантность 1/f флуктуаций. Впервые определены 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 нагревания на температуры стеклования и кристаллизации конденсатов, а также диссоциации газовых гидратов.

Теоретическая и практическая значимость

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

Степень достоверности научных результатов

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается современными методами исследования. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены экспериментальными данными и теоретическими выкладками. Результаты диссертационной работы в полном объеме опубликованы в рецензируемых российских и международных журналах и обсуждались на российских и международных конференциях.

На защиту выносятся:

- 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, и кинетики кристаллизации газонасыщенного аморфного льда.

Личный вклад автора:

Научные результаты, включенные в диссертацию и выносимые на защиту, получены соискателем лично. Им получены экспериментальные данные, проведен их анализ и интерпретация, сформулированы выводы, послужившие основой для выводов диссертации. Постановка решаемых задач проводилась как лично диссертантом, так и совместно с чл.-корр. Ковердой В.П., д.ф.-м.н. Скововым В.Н., д.ф.-м.н. Файзуллиным М.З.

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.

Список публикаций по тематике диссертации.

- 1. 1/f шум в колебательных режимах горения / А.В. Решетников, В.П. Коверда, В.Н. Скоков, А.В. Виноградов // Доклады АН. 2000. Т. 374. № 4. С. 481-483. (из перечня ВАК).
- 2. Self –organized criticality and 1/f noise at interacting nonequilibrium phase transitions / V.N. Skokov, A.V. Reshetnikov, V.P. Koverda, A.V. Vinogradov // Physica A. 2001. V. 293. P. 1-12. (из перечня ВАК).
- 3. 1/*f* шум при взаимодействии фазовых переходов / В.Н. Скоков, А.В. Решетников, В.П. Коверда, А.В. Виноградов // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39. № 2. С. 316-321. (из перечня ВАК).
- 4. Фликкер-шум и самоорганизованная критичность в кризисных режимах кипения / А.В. Решетников, В.Н. Скоков, В.П. Коверда, В.П. Скрипов, Н.А. Мажейко, А.В. Виноградов // Прикладная механика и техническая физика. 2002. Т. 41. № 1. С. 131-136. (из перечня ВАК).
- 5. 1/f noise and self-organized criticality in crisis regimes of heat and mass transfer / V.N. Skokov, V.P. Koverda, A.V. Reshetnikov, V.P. Skripov, N.A. Mazheiko, A.V. Vinogradov // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2003. V. 46. № 10. P.1879-1883. (из перечня ВАК).
- 6. Капля на горячей плите: появление 1/*f* шума при переходе к сфероидальной форме / В.П. Скрипов, А.В. Виноградов, В.Н. Скоков, А.В. Решетников, В.П. Коверда // Журнал технической физики. 2003. Т. 73. № 6. С.21-23. (из перечня ВАК).
- 7. 1/f спектр при акустической кавитации / В.П. Коверда, А.В. Решетников, В.Н. Скоков, А.В. Виноградов // Письма в Журнал технической физики. 2004. Т. 30. № 22. С.31-36. (из перечня ВАК).
- 8. Flicker-Noise in Superheated Liquid Jets / A.V. Reshetnikov, V.P. Skripov, V.P. Koverda, N.A. Mazheiko, A.V. Vinogradov // Heat Transfer Research. V. 35. № 1, 2. Р. 80-88. (из перечня ВАК).
- 9. Пульсации с 1/f спектром при акустической кавитации воды / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, А.В. Решетников, А.В. Виноградов // Теплофизика высоких температур. -2005. Т. 43. № 4. С.631-636. (из перечня ВАК).
- 10. Самоорганизованная кричиность при акустической кавитации жидкостей / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, А.В. Решетников, А.В. Виноградов // Доклады АН. 2005. Т. 404. № 5. С. 615-617. (из перечня ВАК).
- 11. 1/f fluctuations under acoustic cavitation of liquids / V.N. Skokov, V.P. Koverda, A.V. Reshetnikov, A.V. Vinogradov // Physica A. 2006. V. 364. Р. 63-69. (из перечня ВАК).
- 12. Boiling up of jets of superheated ethanol-water solutions / A.V. Reshetnikov, A.V. Vinogradov, V.N. Begletsov, V.N. Skokov, V.P. Koverda // Journal of Engineering Thermophysics. 2007. V. 16. № 4. Р. 244-248. (из перечня ВАК).
- 13. Спектры мощности флуктуаций при кавитации глицерина в ультразвуковом поле / В.Н. Скоков, В.П. Коверда, А.В. Решетников, А.В. Виноградов // Теплофизика и аэромеханика. 2007. Т. 14. № 1. С. 51-56. (из перечня ВАК).
- 14. Динамика флуктуаций и 1/f спектры при акустической кавитации жидкостей / В.Н. Скоков, А.В. Решетников, А.В. Виноградов, В.П. Коверда // Акустический журнал. 2007. Т. 53. № 2. С. 168-173. (из перечня ВАК).
- 15. 1/f Fluctuations in Boiling Crisis / A.V. Vinogradov, A.V. Reshetnikov, V.N. Skokov, V.P. Koverda // Heat Transfer Research. 2007. V. 38. № 5. Р. 399-406. (из перечня ВАК).

- 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. Р. 519-527. (из перечня ВАК).
- 17. Dynamics of Transition Processes and Structure Formation in Critical Heat–Mass Exchange Modes during Liquid Boiling and Cavitation / A.N. Pavlenko, V.P. Koverda, V.N. Skokov, A.V. Reshetnikov, A.V. Vinogradov, A.S. Surtaev // Journal of Engineering Thermophysics. 2009. V. 18. № 1. Р. 20-38. (из перечня ВАК).
- 18. Виноградов, А.В. Флуктационные 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. (из перечня ВАК).
- 19. Низкочастотные пульсации с $1/f^{\alpha}$ спектром мощности при кавитации воды / В.Н. Скоков, В.П. Коверда, А.В. Виноградов, А.В. Решетников // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. N 5. С.741-748. (из перечня ВАК).
- 20. Низкочастотные колебания интенсивности лазерного луча, прошедшего через систему кавитационных кластеров воды / В.Н. Скоков, В.П. Коверда, А.В. Виноградов, А.В. Решетников. // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17. № 1. С. 109-118. (из перечня ВАК).
- 21. Динамические характеристики вскипающих струй перегретых водных растворов / А.В. Решетников, Н.А. Мажейко, А.В. Виноградов, К.А. Бусов, В.П. Коверда // Теплоэнергетика. 2010. № 8. С. 69-73. (из перечня ВАК).
- 22. Файзуллин, М.З. Стеклование и кристаллизация низкотемпературных аморфных конденсатов водно-пропановой смеси / М.З.Файзуллин, А.В. Виноградов, В.П. Коверда // Доклады АН. 2012. Т. 442. № 3. С. 1-3. (из перечня ВАК).
- 23. Файзуллин, М.З. Формирование газового гидрата в низкотемпературных неравновесных конденсатах, полученных осаждением молекулярных пучков / М.З. Файзуллин, А.В. Виноградов, В.П. Коверда // Сборник научных статей «Актуальные вопросы исследований систем месторождений углеводородов». Под ред. Б.А. Григорьева М: Газпром ВНИИГАЗ. 2012. С. 299-308. (из перечня ВАК).
- 24. 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. (из перечня ВАК).
- 25. 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. (из перечня ВАК).
- 26. 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. (из перечня ВАК).
- 27. Виноградов, А.В. Стохастический резонансный отклик в переходном режиме кипения при периодическом тепловыделении / А.В. Виноградов, В.Н. Скоков, В.П. Коверда // Доклады АН. 2014. Т. 458. № 5. С. 531-534. (из перечня ВАК).
- 28. Формирование газового гидрата при кристаллизации аморфного льда, насыщенного этаном / М.З. Файзуллин, А.В. Виноградов, В.Н. Скоков, В.П. Коверда // Журнал физической химии. -2014. Т. 88. № 10. С. 1517-1522. (из перечня ВАК).
- 29. 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. (из перечня ВАК).
- 30. Файзуллин, М.З. Получение гидратов углеводородов алканового ряда при кристаллизации аморфного льда, насыщенного газом / М.З. Файзуллин, А.В. Виноградов, В.П. Коверда // Сборник научных статей «Актуальные вопросы

- исследований систем месторождений углеводородов». Под ред. Б.А. Григорьева М: Газпром ВНИИГАЗ. 2014. С. 64-72. (из перечня ВАК).
- 31. Stochastic resonance at nonequilibrium phase transitions / V.N. Skokov, V.P. Koverda, A.V. Vinogradov, A.V. Reshetnikov // Physica A. 2015. V. 430. P. 65-72. (из перечня ВАК).
- 32. 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. Р. 135-143. (из перечня ВАК).
- 33. Стохастический резонанс в кризисном режиме кипения при периодическом тепловыделении / В.Н. Скоков, А.В. Виноградов, А.В. Решетников, В.П. Коверда // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54. № 3. С. 366-370. (из перечня ВАК).
- 34. Nonstationary nucleation (explosive crystallization) in layers of amorphous ice prepared by low-temperature condensation of supersonic molecular beams / M.Z. Faizullin, A.V. Vinogradov, A.S. Tomin, V.P. Koverda // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2017. V. 108. P. 1292-1296. (из перечня ВАК).
- 35. Нестационарная нуклеация в слоях аморфного льда в присутствии искусственно внесенных кристаллических центров / М.З. Файзуллин, А.В. Виноградов, А.С. Томин, В.П. Коверда // Доклады Академии наук. 2017. Т. 472. № 6. С. 645-649. (из перечня ВАК).
- 36. Phase stability of low-temperature amorphous condensates of water and water-gas mixtures / M.Z. Faizullin, A.V. Vinogradov, A.S. Tomin, V.P. Koverda // Interfacial Phenomena and Heat Transfer. 2017. V. 5. № 2. P. 143-151. (из перечня ВАК).

Соответствие содержания диссертации специальности, по которой она рекомендуется к защите:

Диссертация Виноградова А.В. посвящена экспериментальному исследованию критических и переходных режимов тепломассопереноса при распаде метастабильных фазовых состояний и соответствует паспорту специальности 01.04.14 — Теплофизика и теоретическая теплотехника для физико-математических наук.

Решение о рекомендации работы к защите

Диссертация «Неравновесные процессы распада метастабильных состояний при кипении и образовании газовых гидратов» Виноградова Андрея Владимировича рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника»

Заключение принято на заседании расширенного семинара Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики Уральского отделения Российской академии наук. Присутствовало на заседании 30 человек, в том числе 1 член-корреспондент РАН, 10 докторов и 10 кандидатов наук. Результаты голосования: 3a - 30 человек, против — нет, воздержавшихся — нет, протокол № 3 от 14 ноября 2018г.

Председатель семинара доктор физикоматематических наук, Главный научный сотрудник лаборатории быстропротекающих процессов и физики кипения ИТФ УрО РАН
Никитин Евгений Дмитриевич

Секретарь семинара кандидат технических наук, Ученый секретарь ИТФ УрО РАН Мезенцев Петр Евгеньевич