ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ТЕПЛОФИЗИКИ
им. С.С. КУТАТЕЛАДЗЕ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИТ СО РАН)
проспект Академика Лаврентьева, 1
г. Новосибирск, 630090
Тел.: 330-70-50; 330-84-80; факс 330-84-80
Эл. почта: aleks@itp.nsc.ru
ИНН/КПП 5408100040/540801001
ОКПО 03534009 ОГРН 1025403648786

От 12.05.2014 № 15314-13

На _____ от _____

Отзыв ведущей организации

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН)
член- корреспондент РАН

_____ С.В. Алексеенко

12 мая 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию
АНДБАЕВОЙ Валентины Николаевны

на тему «ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ДОСТИЖИМЫЙ ПЕРЕГРЕВ РАСТВОРОВ КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ»,
по специальности 01.04.14. – Теплофизика и теоретическая теплотехника
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Актуальность исследований. Объект и предмет исследований.

Изучение свойств веществ, находящихся в метастабильных состояниях, несомненно, является важной составляющей исследований фазовых переходов первого рода, необходимо для описания целого ряда процессов при кипении и испарении. Например, знание таких характеристик, как коэффициент поверхностного натяжения, температура предельного перегрева для растворов, требуется для строго количественного описания критического теплового потока при нестационарном тепловыделении, динамики переходных процессов, повторного смачивания сильно перегретых поверхностей при использовании смесей жидкости, в расчетах аварийных режимов при разгерметизации оборудования различного назначения. Интенсификация процессов тепло- и массообмена в криогенных аппаратах, постоянно

расширяющееся использование низких температур в энергетике, технике, на транспорте предъявляет жесткие требования к надежности информации о теплофизических свойствах криогенных жидкостей, в том числе и о поверхностном натяжении. Криогенные жидкости применяются в ракетной и космической технике, обеспечивают функционирование многих устройств в ядерной физике, целого ряда систем при термостабилизации с использованием сверхпроводящих элементов. Трудно представить себе природный или технологический процесс, в котором система не содержит примесей, в частности, растворенных газов. Добавление в систему даже малого количества ещё одного компонента может кардинальным образом изменить ее свойства. В ряде случаев использование в качестве рабочего вещества жидкого раствора позволяет заметно оптимизировать технологический процесс. Экспериментальные исследования свойств и кинетики фазовых переходов в растворах криогенных жидкостей могут дать новый материал, как для совершенствования технологии, так и для развития представлений о физике фазовых превращений в сложных термодинамических системах.

Диссертационная работа В.Н. Андбаевой выполнена в лаборатории криогеники и энергетики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики Уральского отделения Российской академии наук в соответствии с государственными заданиями, проектами РФФИ и Российской академии наук. Среди них проекты по программам фундаментальных исследований Отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН "Устойчивость фазовых состояний и критические режимы тепломассопереноса", совместных научных исследований УрО и ДВО РАН "Акустическая кавитация в метастабильных жидкостях", программы совместных исследований УрО–ДВО № 6 РАН «Фазовые превращения и флуктуационные явления в жидких энергоносителях при акустических воздействиях», совместных научных исследований УрО и СО РАН «Исследование динамики переходных процессов и критических явлений при кипении, кавитации и испарении жидкостей при высокоинтенсивных

фазовых превращениях для развития научных основ безопасной и устойчивой работы элементов энергетического оборудования», проекты РФФИ № 09-08-00176 «Перегрев и взрывное вскипание криогенных жидкостей и их растворов», № 12-08-31261-мол_а «Перегрев и поверхностное натяжение растворов метана с азотом и гелием», тема 2009-2011 гг. Теплофизические свойства веществ в стабильных и метастабильных состояниях» (номер госрегистрации 01200852792), темы 2012-2014 гг. «Тепломассоперенос и флуктуации в энергонапряженных процессах с фазовыми превращениями» (номер госрегистрации 01201179702), «Теплофизические свойства веществ в стабильных и метастабильных состояниях» (номер госрегистрации 01201179701), молодежные программы Президиума УрО РАН.

Все вышеуказанное подтверждает высокую научную и практическую актуальность проводимых в данной диссертационной работе исследований.

Цель и задачи исследований.

Работа В.Н. Андбаевой посвящена актуальным проблемам экспериментального исследования в широком интервале температур и концентраций свойств межфазной границы жидкость-газ (капиллярная постоянная, поверхностное натяжение, адсорбция) растворов криогенных жидкостей: кислород–азот, аргон–гелий, аргон–неон, кислород–азот–гелий, изучения кинетики спонтанного вскипания бинарных и тройных растворов, описания в рамках градиентной теории капиллярности Ван-дер-Ваальса свойств плоской межфазной границы жидкость-газ и границы паровой пузырек-жидкость (на примере раствора кислород–азот).

Для достижения поставленной цели обоснованно были поставлены и решены следующие задачи:

1. Измерение капиллярной постоянной растворов кислород–азот, аргон–гелий и аргон–неон и раствора кислород–азот–гелий.

2. Определение поверхностного натяжения указанных растворов и анализ полученных данных в рамках термодинамических и статистических моделей.

3. Описание концентрационной и барической зависимостей капиллярной постоянной и поверхностного натяжения бинарных растворов.

4. Изучение влияния «приработки» поверхности измерительной ячейки при вскипании перегретых жидкостей.

5. Измерение времени жизни перегретых растворов вблизи границы их спонтанного вскипания. Определение предельных растяжений. Сопоставление экспериментальных данных с теорией гомогенной нуклеации.

6. Описание свойств межфазной границы жидкость-газ бинарного раствора кислород–азот в рамках теории капиллярности Ван-дер-Ваальса. Расчет распределения плотности, концентрации компонентов на плоской и сферической границах раздела фаз, работы образования критического пузырька, поверхностного натяжения, параметра Толмена.

Значимость для науки и производства.

Полученные закономерности, выявленные на основе анализа результатов проведенных соискателем исследований, определяют научную новизну диссертации. Фундаментальность работы заключается в получении новых экспериментальных результатов, расширяющих знания о свойствах межфазной границы жидкость-пар и кинетике нуклеации в растворах криогенных жидкостей. Практическая значимость состоит в том, что данные по теплофизическим свойствам и температуре достижимого перегрева растворов криогенных жидкостей необходимы для проектирования целого ряда криогенных установок, расчета теплообменных и термогидродинамических характеристик для процессов с использованием криогенных жидкостей и их смесей.

Достоверность полученных результатов подтверждается оценками систематических и случайных ошибок в проведенных экспериментах,

анализом повторяемости опытов при фиксированных значениях основных факторов, использованием малоинерционных средств измерений температуры, давления и современной вторичной измерительной аппаратуры с детальной проработкой методических вопросов, проведением специальных тестовых опытов, сравнением полученных результатов с предсказаниями на основе расчетов по известным теоретическим соотношениям. При описании свойств межфазной границы жидкость-газ растворов в рамках теории капиллярности Ван-дер-Ваальса диссертантом были использованы хорошо апробированные программные методы численного моделирования с достаточной дискретностью расчетных сеток.

Диссертация состоит из Оглавления, Введения, пяти глав, Заключения и списка используемой литературы. Работа изложена на 150-ти страницах текста формата А4, содержит 69 рисунков, 17 таблиц, список цитируемой литературы включает 158 ссылок.

Во Введении обоснована актуальность работы, определены цели исследования, сформулированы основные результаты работы, их научная новизна, фундаментальная и практическая значимость, указан личный вклад автора в проводимые исследования, приведены данные по апробации работы и публикациям.

В первой главе даются основные определения и понятия, приводится критический и достаточно детальный обзор работ по теории гомогенной нуклеации в однокомпонентных жидкостях и растворах, дается описание градиентной теории капиллярности Ван-дер-Ваальса и её применение к бинарным растворам. Определяются объекты, методы и задачи исследования.

Вторая глава посвящена экспериментальному исследованию свойств плоской межфазной границы бинарных и тройных растворов. Приводятся описание экспериментальной установки и результаты опытов по измерению капиллярной постоянной и определению поверхностного натяжения растворов криогенных жидкостей.

Третья глава посвящена экспериментальным исследованиям кинетики зародышеобразования в растворах. Опыты проведены на экспериментальной установке, позволяющей измерять времена жизни перегретых криогенных жидкостей. Основной массив экспериментальных данных получен методом измерения времени жизни; использовался также метод непрерывного понижения давления. Исследовано влияние растворения легкокипящего компонента на температуру достижимого перегрева раствора. Получены количественные данные по влиянию «приработки» поверхности измерительной ячейки на время жизни перегретой жидкости.

Четвертая глава посвящена описанию свойств межфазной границы раствора кислород–азот в рамках теории капиллярности Ван-дер-Ваальса. Построен функционал свободной энергии Гельмгольца для плоской границы раздела жидкость-пар и для системы жидкость-паровой пузырек.

В пятой главе экспериментальные данные по кинетике нуклеации в растворах сопоставляются с теорией гомогенной нуклеации (ТГН).

К наиболее важным научным результатам следует отнести следующие:

1. В широком интервале температур и концентраций измерена капиллярная постоянная и получены опытные данные по поверхностному натяжению бинарных (O_2–N_2, Ar–Ne, Ar–He) и тройных (O_2–N_2–He) растворов. Предложены уравнения, описывающие зависимости для капиллярной постоянной и поверхностного натяжения растворов от температуры, давления и концентрации. В рамках аддитивного приближения по данным о поверхностном натяжении бинарных растворов кислород–гелий и азот–гелий рассчитано поверхностное натяжение трехкомпонентного раствора кислород–азот–гелий при концентрациях гелия в растворе $x_{He} \leq 1.6$ моль %.

2. Измерены времена жизни растворов кислород–азот, аргон–неон, аргон–гелий и кислород–азот–гелий в метастабильном (перегретом) состоянии. Определены температуры достижимого перегрева указанных растворов в интервале частот нуклеации $10^4 - 10^8$ $м^{-3}с^{-1}$. Получены количественные данные по влиянию «приработки» поверхности измерительной ячейки на время жизни перегретой жидкости. Установлено, что малые добавки гелия и неона в аргон приводят к существенному понижению температуры

достижимого перегрева жидкого аргона. Исследовано влияние гелия на перегрев раствора кислород–азот–гелий.

3. Описана двухфазная система жидкость-газ раствора кислород–азот с плоской и сферической межфазными границами в рамках градиентной теории капиллярности Ван-дер-Ваальса. При этом все свободные параметры теории определены через экспериментальные данные по теплофизическим свойствам чистых веществ и раствора. Для системы кислород–азот рассчитаны распределения плотностей компонентов раствора для плоской и искривленной межфазной границ раздела фаз, работа образования критического пузырька, его поверхностное натяжение, определены положения разделяющих поверхностей и параметр Толмена. Показано, что в растворе при плоской границе раздела фаз величина параметра Толмена δ_T существенно зависит от концентрации.

4. Результаты экспериментов по перегреву растворов сопоставлены с теорией гомогенной нуклеации. Установлено, что теория качественно правильно воспроизводит наблюдаемую на опыте концентрационную зависимость температуры перегрева раствора. В растворах аргон–гелий и аргон–неон расхождение экспериментальных и расчетных значений температур достижимого перегрева не превышает 0.34 К.

5. Обоснована возможность применения метода аддитивного приближения для определения давления насыщенных паров, ортобарических плотностей, поверхностного натяжения и температуры достижимого перегрева трехкомпонентных растворов, в которых один из компонентов является слаборастворимым (на примере раствора кислород–азот–гелий).

Работа соответствует паспорту специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника для физико-математических наук (пункт 1. 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).

Замечания по диссертации:

1. Диссертантом справедливо указано на стр. 42-43 (вторая глава), что проведение прецизионных измерений коэффициента поверхностного натяжения предполагает наличие сведений о краевом угле смачивания и соответствующий его учет в расчетной методике при его определении. В связи с этим целесообразно указать

погрешности определения коэффициента поверхностного натяжения и капиллярной постоянной исследованных криогенных смесей, связанные с неопределенностью опытных данных для краевого угла смачивания, а также с влиянием оптических эффектов преломления в стеклах цилиндрической формы при использовании катетометра.

2. Из диссертации не ясно, как и какой точностью определялась концентрация слабо растворимого гелия в опытах с раствором кислород-азот-гелий. Необходимо также пояснить, указанная малая концентрация гелия соответствует газовой или жидкой фазам. В конечном итоге, учитывается ли в расчетах при представлении данного параметра поглощение раствором гелия?

3. Желательно прокомментировать физический смысл, определяющий и поясняющий столь малые рассчитанные длины Толмена для чистых азота и кислорода с ее значениями по модулю примерно 0.03 нанометра, что составляет всего около 0.1 от диаметра молекулы. Для понимания также целесообразно пояснить, чем можно на основе физических представлений объяснить увеличение поверхностного натяжения пузырька фиксированного радиуса для азото-кислородной смеси, которое для раствора эквимолярного состава становится больше, чем на плоской межфазной границе.

4. Вывод о независимости поверхностного натяжения газонасыщенных растворов от химической природы растворенного вещества во всей исследованной области параметров состояния звучит не совсем корректно: из Таблицы 4 хорошо видно, что коэффициенты b_0, b_1, b_2 в функции $B(T)$ концентрационной зависимости поверхностного натяжения значительно различаются для аргоно-гелиевой и аргоно-неоновой смесей.

5. В разделе 4.2.1 в тексте на стр. 111 (третья строка) и в подписи к рис. 54 распределения плотностей первого и второго компонента в межфазном слое жидкость-пар раствора кислород-азот дважды указаны и приведены при давлении p= 0 МПа. Необходимо прокомментировать данное обстоятельство.

6. Предпоследний абзац на стр. 44 (вторая глава) изложен некорректно: в ссылке [94] год издания указан неверно- вместо 1883 г. указан 1983 г. В результате у читателя создается впечатление, что нарушены хронология событий и логика анализируемого материала.

7. В диссертации и автореферате, к сожалению, отсутствует список использованных обозначений, что затрудняет анализ представляемого материала.

8. В тексте диссертации имеется ряд грамматических ошибок, опечаток (стр. 22- «где»- с большой буквы; стр. 35- лишнее слово и неправильно грамматически построенное первое предложение в последнем абзаце; стр. 41, стр. 121- «границе», «границ» указано в единственном числе или с неправильным окончанием в слове; стр. 100- пропуск буквы в слове «флюидов»; стр. 102- отсутствие запятой во второй строке от верха; стр. 115- слово «профили» приведено в единственном числе; стр. 117- отсутствие запятой в первой строке и неправильное окончание в слове «зависимостям» во второй строке от верха и др.).

Отмеченные замечания ни в коей мере не снижают научной и практической ценности данной работы и не влияют существенным образом на ее в целом общую весьма положительную оценку. Диссертантом представлено весьма серьезное, емкое и комплексное научное исследование с широким перечнем, без сомнения, новых, интересных и практически значимых научных результатов.

Результаты и выводы диссертации будут полезны для организаций, занимающихся расчетами, проектированием и оптимизацией криогенного оборудования, систем криостабилизации различного назначения, тепломассообменных аппаратов с использованием в качестве хладогентов, теплоносителей, рабочих сред и топлив смесей жидкостей, а также для специализированных исследовательских центров, институтов ФАНО и ВУЗов РФ по направлению химической технологии и теплофизического профиля, таких как: Высший Химический Колледж Российской Академии Наук (ВХК РАН), МИФИ, МЭИ, ВТИ, ОАО "КРИОГЕНМАШ", Институт

теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН (ИСЭМ СО РАН), Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (РХТУ), Московский государственный университет инженерной экологии (МГУИЭ), Санкт-Петербургский государственный технологический институт (СПбГТИ), Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), Казанский государственный технологический университет (КГТУ), Нижнекамский химико-технологический институт (НХТИ), Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ), Тюменский государственный нефтегазовый университет (ТГНГУ), а также профильные предприятия. Результаты исследований, полученные в диссертации, могут быть также использованы в учебном процессе в ВУЗах по дисциплинам "Фазовые равновесия и превращения", "Теплофизические свойства веществ", "Теплофизический эксперимент".

В автореферате верно и достаточно полно отражены основные положения, выводы диссертационной работы. Результаты диссертации достаточно полно опубликованы в реферируемых журналах и сборниках (всего 17 печатных работ), в том числе, восемь статей в ведущих научных рецензируемых журналах, определенных ВАК РФ. Работа докладывалась на большом и вполне достаточном числе отечественных и международных научно-практических семинаров и конференций.

Диссертационная работа и автореферат хорошо оформлены, материал изложен достаточно ясно и четко.

Выводы.

Диссертация В.Н. Андбаевой имеет внутреннее единство и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение важной с научной и практической точек зрения задачи по изучению ряда теплофизических свойств смесей криогенных жидкостей и кинетики фазовых переходов в растворах криогенных жидкостей.

В целом, по объему и научному уровню, актуальности и новизне полученных результатов, их научной и практической ценности диссертационная работа «Поверхностное натяжение и достижимый перегрев растворов криогенных жидкостей» полностью соответствует критериям Высшей Аттестационной Комиссии Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным "Положением о порядке присуждения ученых степеней", а ее автор Андбаева Валентина Николаевна вполне заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04. 14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Диссертационная работа В.Н. Андбаевой и отзыв на нее были рассмотрены, обсуждены и одобрены на научном семинаре лаборатории низкотемпературной теплофизики ИТ СО РАН, протокол № 4 от 07.05.2014 г.

Заведующий лабораторией низкотемпературной
теплофизики Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт теплофизики
им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения
Российской академии наук (ИТ СО РАН)
член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук / А.Н. Павленко /.
(контактный тел.: 8-913-920-12-48,
электронная почта: pavl@itp.nsc.ru).

Вх. №05-19/1-39
от 22.05.14 г.