

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Филимоновой Елены Александровны «Кинетика процессов горения, конверсии оксидов азота и углеводородов, стимулированных наносекундными разрядами», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.08 – физика плазмы

Диссертация состоит из Введения, восьми Глав, Заключения и двух Приложений.

**Актуальность работы.** Развитие цивилизации сопровождается все большим негативным воздействием результатов деятельности человека на окружающую среду. Большой вклад в ухудшение экологической обстановки вносит транспорт, который выбросами отработанных газов сильно загрязняет и отравляет атмосферный воздух. В настоящее время прилагаются большие усилия по разработке различных методов, позволяющих уменьшить негативное давление транспорта на экологию. Условно эти методы можно разделить на две группы. Методы первой группы направлены на улучшение процессов горения топлива в двигателях, приводящее к уменьшению вредных выбросов. Вторые методы направлены на уменьшение концентрации вредных компонентов в выхлопных газах за счет какой-либо обработки этих газов.

Среди разрабатываемых методов видное место занимают так называемые плазмохимические методы, которые основаны на использовании неравновесной газоразрядной плазмы. Неравновесная плазма может создавать либо в топливной смеси, либо в выхлопных газах химически активные частицы, которые способны либо улучшить процесс горения смеси, либо устранить вредные примеси в выхлопных газах. В силу обилия и сложности процессов, происходящих в реальных двигателях, экспериментальный подбор условий, при которых обеспечивается оптимальное взаимодействие активных частиц плазмы с горючей смесью или с вредными компонентами в выхлопных газах, представляет собой трудоемкую и времязатратную задачу. В такой ситуации большую помощь могут оказать численные расчеты указанных плазмохимических процессов. С учетом сказанного, диссертация Филимоновой Елены Александровны, направленная на разработку математических и численных моделей, позволяющих детально выяснить кинетику процессов горения, конверсии оксидов азота и углеводородов, стимулированных наносекундными разрядами, несомненно, является актуальной.

Во **Введении** автор обосновывает использование наносекундных разрядов как источников неравновесной и химически активной плазмы для создания экологически чистого транспорта. Отмечено, что наносекундные разряды могут применяться, с одной стороны, для очистки выхлопа дизельного двигателя, конверсии токсичных веществ в отходящих газах промышленных установок, с другой стороны, для создания гибридных двигателей внутреннего сгорания, в которых воспламенение гомогенной смеси происходит от сжатия. Предполагается, что в последнем случае наносекундный разряд может служить активатором горения, что позволит расширить диапазон эффективной работы двигателя.

Автор подчеркивает, что применение неравновесной плазмы наносекундного разряда к реальным системам требует глубокого понимания физико-химических процессов, происходящих как в самом разряде, так и в объектах исследования, в которых

создается плазма. Диссертант для изучения этих процессов использует численное моделирование с учетом особенностей каждого объекта исследования. В итоге, во **Введении** формулируется цель диссертационного исследования и задачи, которые должны быть решены на пути к этой цели; отмечается новизна полученных результатов и положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** дается подробный обзор литературы о современном состоянии исследований в области конверсии токсичных примесей с помощью неравновесных разрядов. Это направление родилось в начале 90-х годов. Отмечаются достижения основоположников газоочистки с помощью разных типов разряда, дается краткая характеристика газоразрядных реакторов и примеры их использования в экспериментах. Представлен сравнительный анализ результатов моделирования физико-химических процессов в этих реакторах, применяемых моделей для описания стримерных разрядов и физических моделей очистки загрязненных газов. На основании такого анализа делается вывод о необходимости построения модели взаимодействующих каналов-стримеров, где учитывается дискретный по времени и пространству характер образования реагентов, а также говорится о насущности построения химической кинетической модели для процессов окисления оксидов азота в присутствии углеводородов, и конверсии ароматических углеводородов, инициация которых происходит наносекундным разрядом.

В этой же главе приводятся данные исследований в области горения в двигателях внутреннего сгорания с упором на приоритетную стратегию низкотемпературного горения. Подробно описаны проблемы организации горения углеводородных топлив в двигателях внутреннего сгорания. С учетом современных требований к экономии топлива и уменьшению токсичности выхлопа диссертант приходит к выводу о необходимости разработки другого подхода к решению указанных проблем - использовать неравновесную плазму разряда не как замену обычной свечи зажигания, но для стимуляции самовоспламенения всей смеси через активацию плазмой небольшой части топливной смеси. При этом топливная смесь должна проявлять свойство многостадийного воспламенения.

В **Главе 2** описаны принципы построения модели химической кинетики окисления и горения углеводородных смесей. Поскольку для задач стимулированного наносекундным разрядом горения принципиально важно, чтобы смесь обладала свойством многостадийного воспламенения, то в этой главе приведено подробное описание проявлений этого свойства. Для разных топливных смесей приведены тестовые расчеты времени задержки воспламенения в зависимости от температуры и скорости ламинарного пламени в зависимости от коэффициента избытка топлива. Результаты расчетов сравниваются с расчетами других авторов. Кроме того, они хорошо согласуются с экспериментальными данными. Автор приводит примеры использования кинетической модели для двух задач, которые имеют самостоятельную ценность. Первая задача об эмиссии оксидов азота при подаче пара с природным газом в камеру сгорания газотурбинной установки. Во второй задаче рассмотрен механизм хемоионизации при воспламенении метано-кислородной ( $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ ) смеси, инициированной лазерной искрой. Полученные результаты были опубликованы в двух отдельных статьях.

В **Главе 3** описаны две численные модели химических реакторов. Первая модель - модель газофазного химического реактора для удаления токсичных примесей на основе периодического наносекундного разряда - предназначена для решения задач по очистке загрязненных газов. Эта модель численно была реализована в программном комплексе

РАДИКАЛ. Вторая численная модель - модель химического реактора сжатия - была разработана для задач воспламенения в компрессионном двигателе с инициацией неравновесной плазмой разряда. Эта модель численно была реализована в программном комплексе ДИЗЕЛЬ.

В первой модели было учтено неравномерное образование химически активных частиц электронным ударом из-за стримерной природы разряда, диффузия стримерных каналов и многоимпульсная подача энергии в реактор. Во второй модели был предложен оригинальный подход для описания активации наносекундным разрядом небольшой массы газа и введения этой массы за короткое время через специальный порт в цилиндр двигателя при определенном угле поворота коленчатого вала. Без разрядной части эта модель ранее использовалась для прогноза состава синтез-газа после конверсии природного газа с различными добавками в реальном реакторе химического сжатия на основе дизельного двигателя опытной установки «Синтоп 1» ОИВТ РАН.

**Глава 4** разбита на две части. В первой части этой главы представлены результаты моделирования окисления оксидов азота в продуктах сгорания метана с использованием модели газофазного химического реактора для удаления токсичных примесей. Основной целью расчетов по очистке загрязненных газов было определение состава газа на выходе из устройства в зависимости от электрической энергии, вложенной в газ за время его пребывания в разрядной камере. Для этих задач с помощью программы РАДИКАЛ выявлялись основные процессы (химические реакции и диффузия) на разных временных стадиях плазмохимической газоочистки. Было выделено две стадии: первая стадия, на которой роль диффузии не важна, и вторая стадия, на которой существенную роль играют не только химические реакции, но также диффузия и многоимпульсность режима обработки. На примере продуктов сгорания метана была показана динамика компонентов на первой стадии с участием заряженных и возбужденных частиц, и на второй стадии с участием  $O_3$  и  $NO_x$ . Результаты моделирования хорошо описали экспериментальные результаты удаления оксида азота  $NO$  для разных начальных концентраций.

Во второй части **Главы 4** приведены результаты численного моделирования удаления оксидов азота  $NO_x$  и двуокиси серы  $SO_2$  из загрязненных газов с использованием импульсно-периодических коронного и барьерного разрядов. Было проведено сравнение энергетической эффективности этих разрядов. Удаление токсичных примесей разными реакторами моделировалось при одинаковом газовом составе и температурных условиях. Расчеты были проведены для четырех составов газа и трех реакторов. Выявлены основные реакции в них и показано отличие в химической кинетике для разных газовых составов. Главным результатом этого моделирования стали рекомендации по выбору оптимального реактора для удаления конкретной токсичной примеси.

**Глава 5** посвящена конверсии углеводородов и оксидов азота. В первой части этой главы представлены результаты исследования влияния добавок пропилена ( $C_3H_6$ ) и этилена ( $C_2H_4$ ) на конверсию  $NO_x$ . Расчеты сделаны для трех температур в синтетическом дизельном выхлопе с целью выяснить процессы, влияющие на энергетическую эффективность. Показано, что при добавлении этилена и пропилена цена удаления одной молекулы оксида азота  $NO$  значительно уменьшается, но с лучшим показателем при добавке пропилена. Расчетные результаты энергетической эффективности конверсии  $NO$ ,  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  хорошо согласуются с многочисленными экспериментами.

По результатам первой части **главы 5** стоит отметить несколько важных моментов.

1) Построена детальная кинетика для конверсии  $NO_x$  с добавками  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$ . Проведен

анализ ведущих реакций с участием основных компонентов и промежуточных продуктов.

2) Проведено специальное моделирование для выбора наиболее подходящего набора каналов реакции  $C_3H_6 + O$ , предложенных в литературе. Выбор каналов был сделан на основе сопоставления расчетов и экспериментов.

3) При расчетах использовалась более продвинутая модель газофазного реактора, в которой учитывается, что возбуждение обрабатываемого газ производится стримерами, т.е. возбуждение неоднородно по пространству. Кроме того, учитывалось влияние температуры газа как на плазмохимические процессы, так и на свойства стримера. Данная модель позволила получить более реалистичные результаты в сравнении с упрощенной моделью, которая использует только средние концентрации в реакторе и среднее поле в межэлектродном промежутке. Продвинутый подход действительно показал заметное влияние температуры на состав химически активных частиц, наработанных стримером.

4) На основе анализа измеренных в эксперименте продуктов конверсии  $NO_x$  в присутствии углеводородов (например, альдегидов, т.е. веществ вида  $R-CHO$ ) выявлен большой разброс данных, полученных разными методами. По этой причине сравнение расчета с экспериментом требует проведения тщательного анализа используемого в эксперименте метода измерения.

Во второй части **Главы 5** приведены результаты численного исследования конверсии твердого воскообразного нафталина ( $C_{10}H_8$ ), состоящего из двух бензольных колец. Это вещество является одним из основных составляющих примесей в биогазе. Наличие тяжелых углеводородов затрудняет использование биогаза в промышленности. В данном исследовании преследовались две цели: 1) установить эффективность удаления тяжелых углеводородов с помощью импульсно-периодического коронного разряда при температурах порядка 500 К; 2) выявить основные механизмы, которые управляют процессом очистки тяжелых углеводородов, т.к. в настоящее время не хватает знаний о продуктах и каналах реакций с их участием.

Результаты моделирования сравнивались с экспериментами, проведенными в газах различного состава на основе азота. Результаты расчетов и экспериментов достаточно хорошо согласуются. Основные выводы проделанной работы заключаются в следующем: ключевую роль в процессе очистки играет реакция нафталина с возбужденными молекулами азота  $N_2(A^3\Sigma)$ , а также диссоциация электронным ударом. Кроме того, в условиях высоких электрических полей, типичных для стримеров, в постразрядной стадии необходимо учитывать ион-молекулярные реакции и диссоциативную рекомбинацию, как дополнительный источник важных нейтральных компонентов для разложения нафталина. Однако, учет реакций с участием заряженных частиц можно проводить на основе приближенного подхода, предполагающего скорости их процессов бесконечно быстрыми.

В **Главе 6** рассматривается эффект воздействия разряда на многостадийное воспламенение и отрицательный температурный коэффициент (ОТК) скорости окисления пропано-воздушной смеси ( $C_3H_8 + \text{воздух}$ ). Необходимость такого исследования обусловлена возникновением гибридных двигателей внутреннего сгорания с инициацией воспламенения с помощью наносекундного стримерного разряда. В свою очередь, возникновение таких двигателей обусловлено ставшей популярной в настоящее время стратегией низкотемпературного горения. В рамках этой стратегии необходимо использовать топливные смеси, в которых проявляется многостадийное воспламенение.

В начале **Главы 6** излагается принцип воздействия неравновесной плазмы газового разряда на отрицательный температурный коэффициент (ОТК) скорости окисления

пропано-воздушной смеси. Наличие температурной области с ОТК приводит к задержке воспламенения смеси. Температурная зона ОТК находится в области первой стадии воспламенения, т.е. стадии холодного пламени, и ее наличие зависит от температуры, при которой достигается равновесие радикальных реакций  $R + O_2 \leftrightarrow RO_2$ . Если принудительно сдвинуть равновесие вправо, то ОТК может исчезнуть. В результате этого пояснения становится понятно, чем может быть полезна неравновесная плазма.

Действительно, в диссертации установлено, что разряд обладает селективным воздействием на топливную смесь за счет образования атомов О в результате диссоциации  $O_2$  электронным ударом. Наличие атомов кислорода приводит к интенсификации первой стадии (стадия холодного пламени) и ее сокращению с ростом удельного энерговклада в разряд. В целом, это приводит к уменьшению немоного окисления смеси (т.е. к уменьшению ОТК). С ростом удельного энерговклада данный эффект приводит к полностью монотонному поведению времени задержки воспламенения (или скорости окисления) и исчезновению ОТК в зависимости от начальной температуры подогрева смеси.

Расчетами показано, как меняется химическая кинетика на разных стадиях окисления смеси при воздействии разрядом. Выявлено, что ключевым компонентом, возникающим в результате действия разряда, является пропилперокси радикал  $C_3H_7O_2$ , который влияет на поведение ОТК и, при должной концентрации радикала, на исчезновение ОТК. Полученные результаты хорошо иллюстрируются графиками.

В **Главе 7** обсуждаются возможности управления воспламенением в компрессионном двигателе с гомогенной смесью (НССИ) с помощью неравновесной плазмы разряда. В качестве топлива рассматривалась пропан-бутановая смесь (90%  $C_3H_8$  + 10%  $C_4H_{10}$ ). Фундаментальные знания, полученные в **Главе 6**, используются для моделирования горения в конкретном двигателе, где инициатором воспламенения является высокочастотный коронный разряд. Основная задача состояла в определении оптимального момента включения разряда. Для решения поставленной задачи применялась модель химического реактора сжатия, изложенная в **Главе 3**. При этом надо было понять эффект воздействия разряда на многостадийное воспламенение в двигателе НССИ с тем, чтобы применить эти знания для выявления управляющих параметров, т.е. параметров, управление которыми может обеспечить стабильное воспламенение (без пропусков воспламенения от цикла к циклу) наряду с низким содержанием  $NO_x$ , СО и несгоревших углеводородов в выхлопе двигателя.

В этой главе описывается метод расчета нагрева и концентраций химически активных частиц при воздействии разряда на инжестируемую массу газа. При расчетах брались небольшие удельные энерговклады, при которых нагрев обработанной разрядом массы газа очень небольшой и термического воспламенения не возникает. В таких условиях основную роль в инициации горения играют атомы О, наработанные разрядом.

В результате проделанных расчетов диссертанту удалось определить значения углов поворота коленчатого вала, при которых должен иницироваться разряд, и необходимую величину удельного энерговклада в стример. Расчеты позволили оценить влияние начального подогрева смеси на входе в цилиндр двигателя, а также влияние степени обедненности смеси как на задержку воспламенения относительно верхней мертвой точки, так и на состав выхлопа.

Главный результат данной главы заключается в установлении оптимального по времени момента инициации разряда на стадии низкотемпературного выделения тепла.

Этот момент определяемого условием, чтобы разряд успел наработать в смеси достаточное количество основного органического гидропероксида  $C_3H_7OOH$ , разложение которого сопровождается выделением тепла и повышением температуры топлива. На основании выполненного многопараметрического моделирования был предложен новый способ организации горения в цилиндре двигателя НСЦИ с помощью селективного воздействия электрического разряда типа высокочастотной короны.

**Глава 8** продолжает и развивает тему о влиянии наносекундного разряда на воспламенение в компрессионном двигателе. В ней речь идет о формировании волны горения в бедной ( $\phi=0.7$ ) пропано-воздушной ( $C_3H_8$  + синтетический воздух) смеси с неоднородной химической реактивностью, инициируемой высокочастотным коронным разрядом в компрессионном двигателе. Следует отметить особенности в постановке этой задачи. Процесс горения моделируется в одномерной осесимметричной постановке. Волна горения распространялась вдоль радиуса цилиндра. При решении системы уравнений Навье-Стокса учитывалось изменение состава не только за счет химических реакций, но и за счет внешнего сжатия смеси поршнем вдоль оси цилиндра (имитация изменения объема камеры сгорания), хотя обычно в одномерной постановке задача о распространении волны горения рассматривается при постоянном объеме. В этой главе предложен подход к оценке нагрева и состава смеси в зоне, активированной высокочастотной короной на оси цилиндра, в которой начинается формирование пламени. Подход основан на математической модели газоразрядного реактора, предложенной автором для расчета удаления токсичных примесей.

Далее автором рассмотрены различные сценарии распространения фронта пламени, вплоть до самовоспламенения в зависимости от параметров разряда, а именно, от удельного энерговклада в стример и доли объема, занятой стримерами, в активированной зоне, а также от момента включения разряда на стадии сжатия. На всех этапах формирования волны горения прослеживается свойство смеси проявлять многостадийное воспламенение. Детальный анализ с графиками давления, температуры, состава показал, что причина того или иного сценария горения объясняется величиной давления, которое определяется сжатием (расширением) при движении поршня и волнами давления, возникшими после воспламенения активированной разрядом зоны. Кроме того, часть смеси поджигается волной горения.

В **Заключении** приведены основные результаты, полученные в диссертационной работе.

В двух **Приложениях** представлены кинетические схемы: «Ведущие реакции, определяющие поведение многостадийного воспламенения и отрицательного температурного коэффициента в смеси пропан-воздух» и «Схема реакций для  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  с радикалом  $OH$  при конверсии  $NO$ ».

В качестве **Замечаний** можно отметить следующее:

1. В расчетах начальной концентрации активных частиц в стримере используются G-факторы. В то же время в диссертации нет обсуждения такого вопроса - Насколько могут отличаться G-факторы для постоянного приведенного электрического поля и G-факторы, полученные для переменного поля в стримере по модели распространения стримера в двумерном приближении?
2. Во многих газовых смесях, для которых автором делались плазмохимические расчеты, присутствовали в заметных количествах электроотрицательные газы, такие как  $CO_2$ ,  $H_2$ , окислы азота и др. Однако роль отрицательных ионов, образуемых этими

компонентами и их производными, в диссертации не обсуждается. Какие были основания для этого?

3. В Главе 7 много графиков, где приводится скорость выделения тепла в зависимости от угла поворота коленчатого вала, обозначенная как  $dQ/dCAD$ . Однако, формула для этой величины не приведена. В таком случае, для читателя не специалиста в области горения в двигателях внутреннего сгорания понимание физического смысла этой величины и ее зависимости от параметров двигателя может вызвать определенные затруднения.

4. Диссертация довольно объемная и в ней много сокращённых обозначений. В то же время списка условных обозначений нет. Это создает определенные неудобства при чтении диссертации.

Указанные замечания не снижают высокую положительную оценку диссертационной работы и достоверности полученных результатов. Особенно хотелось бы отметить следующие **основные научные результаты**.

1. Построена кинетическая химическая модель конверсии  $NO_x$  в продуктах сгорания дизельного двигателя, содержащих в качестве добавок  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  при инициации процесса наносекундным разрядом. Включение углеводородов значительно усложняет кинетическую схему, однако это позволило провести масштабное исследование с привлечением большого количества экспериментальных данных и указать на необходимость учета особенностей экспериментального метода определения  $[NO_x]$  при сравнении с результатами моделирования.

2. Впервые показано, что наносекундный разряд: *i*) не подавляет, а стимулирует развитие и увеличивает интенсивность холодного пламени; *ii*) уменьшает немонокотное окисление смеси с ростом начальной температуры, вплоть до подавления отрицательного температурного коэффициента скорости окисления.

3. Предложен способ организации горения в компрессионном двигателе с помощью воздействия неравновесной плазмы разряда на бедную смесь с учетом стадии низкотемпературного выделения тепла (стадия холодного пламени) или выделения тепла при промежуточных температурах (стадия голубого пламени). Разряд непосредственно смесь не воспламеняет, а лишь подталкивает начало этих стадий и способствует более быстрому их протеканию. Смесь воспламеняется за счет сжатия.

4. Разработана многофункциональная кинетическая модель, включающая широкий спектр разнообразных реакций, и созданы численные модели газофазного химического реактора для удаления или конверсии токсичных примесей и химического реактора сжатия, в которых происходит активация смеси импульсно-периодическим наносекундным разрядом. Их совместное применение позволило решить широкий круг задач.

**Теоретическая значимость** работы определяется результатами численного моделирования, использование которых поможет свести к минимуму воздействие транспорта на окружающую среду. Совместное использование моделей газофазных химических реакторов и построенных химических кинетических моделей дает возможность проводить оптимизацию процессов в газовой фазе. Представленные в диссертации инструменты и методы исследования могут быть использованы для решения широкого круга задач для целей конверсии, окисления и горения с возможной инициацией наносекундным разрядом. Разработанный метод учета дискретного по пространству образования реагентов, связанного с многоканальной структурой наносекундного разряда, может быть рекомендован для сложных газодинамических расчетов в одно-двух-трех

мерном приближении. Таким образом, полученные в диссертации научно-обоснованные решения являются основой их практического применения.

**Практическая значимость** напрямую связана с тем, что в диссертации разработан математический инструмент, используя который можно управлять конечным состоянием системы за счет направленного изменения параметров разрядной стадии. Он может быть использован в приложениях по совместному использованию плазмы разряда и катализатора с целью повышения энергоэффективности систем для очистки выбросов теплоэлектростанций, дизельного выхлопа или биогаза с высоким содержанием молекулярного азота, а также для удаления следующих токсичных примесей: оксидов азота и серы, легких углеводородов и тяжелых ароматических соединений.

Предложенный способ организации стабильного горения с помощью наносекундного разряда типа высокочастотной короны в компрессионном двигателе со смесью, проявляющей многостадийность воспламенения, дает возможность уменьшить удельный энерговклад в разряд, поскольку разряд требуется только для активации бедной смеси, но не для ее воспламенения. Измененный в результате активации состав смеси через некоторое время сам воспламенится от сжатия. Селективная, с точки зрения наработки химически активных частиц, разрядная активация позволяет управлять режимом распространения волны горения, а также решить проблему несгоревших углеводородов и оксидов углерода при горении бедных смесей. Применение такого метода эффективно для газового топлива.

Результаты диссертационной работы могут быть применены специалистами следующих организаций: Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований (АО ГНЦ РФ ТРИНИТИ), Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (МФТИ), Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Объединенный институт высоких температур РАН, Физический факультет МГУ, Химический факультет МГУ, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институт химической кинетики и горения СО РАН, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Центральный институт авиационного моторостроения (ЦИАМ), Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет, Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались на многочисленных всероссийских и международных конференциях, а также на московских семинарах и семинарах в Южной Корее, Германии, Франции и Нидерландах.

**Публикации.** Автором лично или совместно с соавторами по теме диссертации опубликована 21 статья в журналах, которые индексируются в Web of Science, Scopus и рекомендованы ВАК. Также результаты исследований представлены в главах 7 книг, включая Энциклопедию низкотемпературной плазмы, и в 80 тезисах докладов различных конференций.

Исследования в рамках диссертационной работы были поддержаны грантами РФФИ, в том числе международными грантами РФФИ с Нидерландами и Францией.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

**Личный вклад автора.** Задача о влиянии наносекундного разряда на многостадийное воспламенение была полностью решена автором. Идея организации горения в компрессионном двигателе с инициацией неравновесной плазмой принадлежит

