

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Быстрова Никиты Сергеевича

«Исследование кинетики окисления перспективных биотоплив» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника.

Диссертационная работа Быстрова Н. С. посвящена изучению кинетики окисления кислородсодержащих углеводородов, таких как спирты, эфиры и фураны, а также метана и ацетилена. Экспериментальная часть работы состояла в проведении атомно-абсорбционных измерений временных профилей атомов кислорода. Исследования проводились при температурах от 1600 до 4200 К и давлениях от 2 до 3 бар при концентрациях окислителя (закиси азота N_2O или молекулярного кислорода O_2) и топлива от одного до нескольких десятков ppm с использованием аргона в качестве газа разбавителя. Аналогичные профили были смоделированы с помощью современных кинетических моделей окисления биотоплив. На основании полученных временных профилей концентрации атомов кислорода, с привлечением детального кинетического анализа с привлечением известных реакционных механизмов были выявлены закономерности окисления исследуемых соединений при относительно низких, средних и высоких температурах. Также были выявлены реакции, наиболее сильно влияющие на кинетическое поведение атомов кислорода. Эта информация была использована для реализации дополнительных исследований, в которых, в схожих термодинамических и химических условиях, была исследована кинетика окисления ацетилена и диссоциация молекулярного кислорода. Опираясь на комплекс полученных кинетических данных, были внесены оригинальные модификации в кинетическую модель горения Коннова, а также вынесены некоторые рекомендации по повышению предстательных способностей и других тестируемых кинетических моделей горения.

Актуальность работы. Мотивация исследований ясно и структурировано изложена во введении. Действительно, можно утверждать, что за последнее десятилетие особое значение приобрели исследования детальной кинетики окисления и горения углеводородов и их кислородсодержащих производных. Показано, что спирты, эфиры, биогаз, фураны и другие синтетические соединения могут использоваться в различных системах сгорания с преобразованием энергии. Одновременно с прикладными исследованиями кинетики горения углеводородов и оксигенатов, бурное развитие получили и методы численного моделирования, что привело к развитию комплексных кинетических моделей горения различных топлив, некоторые из которых были использованы для описания экспериментальных результатов настоящей работы. Большие усилия были затрачены на разработку и проверку таких кинетических моделей, однако многие исследования показывают, что они все еще недостаточно адекватно описывают многие независимые наборы существующих экспериментальных данных. Дальнейшая разработка и верификация кинетических моделей горения требует большого количества кинетических данных об элементарных реакциях. Такие данные представлены в диссертации Быстрова Н. С. и, несомненно, будут полезны как для разработчиков моделей

горения биотоплив, так и для общего понимания специфики горения таких кислородсодержащих соединений.

Научная новизна. Большинство экспериментальных результатов (профили образования и потребления атомов кислорода при окислении исследуемых биотоплив) получены впервые. Измерения константы скорости диссоциации молекулярного кислорода в диапазоне температур 2500-5000 К не новы, однако проведены с меньшей погрешностью, что в значительной мере уточняет имеющиеся в литературе сведения. На основании полученных данных была модифицирована (совместно с разработчиками) известная кинетическая модель горения биотоплив Коннова.

Практическая значимость работы. Полученные кинетические данные по окислению перспективных классов биотоплив могут быть использованы для верификации и совершенствования существующих химических кинетических моделей. Тестируемые в настоящем исследовании кинетические модели, с одной стороны, могут быть редуцированы до использования в прикладных расчетных задачах горения углеводородов и оксигенатов, а с другой, расширены до универсальной модели горения топлив и биотоплив, являясь еще одним шагом на пути к чистому и эффективному горению.

Результаты диссертационной работы Быстрова Н. С. могут быть использованы в учебных и образовательных целях для студентов и аспирантов, например, на кафедре химической кинетики МГУ, кафедре химической физики МИФИ. Могут быть полезны для компаний, которые активно инвестируют в производство биотоплива на территории РФ, например такие нефтегазовые компании как ПАО «Газпром» или ПАО «Татнефть».

Апробация работы. Представленные в диссертации результаты имеют хороший уровень апробации и верификации. По материалам научной работы опубликованы 23 печатные работы, которые включают 17 тезисов докладов и 6 статей. Из 6 научных работ в рецензируемых изданиях 6 статей принадлежат журналам из списка ВАК РФ, 4 – журналам с индексацией в системе цитирования Scopus, 4 – журналам с индексацией в системе цитирования Web of Science. Результаты были также представлены на 18 международных и отечественных научных конференциях.

Личный вклад автора. Личный вклад автора является ведущим. Все результаты диссертационной работы получены либо лично автором, либо при его активном участии.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, списка литературы и дополнительных материалов. Основная часть диссертации изложена на 190 страницах машинописного текста (с учетом списка литературы); часть дополнительных материалов изложена на 25 страницах машинописного текста. Автореферат включает необходимые сведения о диссертации Быстрова Н. С. и соответствует ее содержанию.

Во *введении* подробно охарактеризована актуальность работы. Обсуждаются междисциплинарные проблемы горения, которые стали мотивацией для проведения исследований настоящей диссертации. Поставлены цели и задачи работы. Сделаны конкретные заключения о новизне работы, ее теоретической и практической значимости. Описана методология исследований и степень достоверности результатов. Приведены выносимые на защиту положения, личный вклад автора и списки апробации результатов.

В *первой главе* дан всесторонний обзор имеющихся экспериментальных и теоретических результатов по горению рассматриваемых биотоплив. Первая часть главы посвящена обзору публикационной динамики по горению биотоплив, принципиальным идеям и методам получения важной кинетически-релевантной информации об их горении.

Вторая часть посвящена непосредственно литературному обзору результатов по каждому из рассматриваемых биотоплив (изомеры пентанола, н-бутанол, изомеры пентанола, диметиловый эфир, метан, фуран, тетрагидрофуран), приведены их физико-химические свойства. Показан острый дефицит кинетических данных по окислению исследуемых биотоплив, характерно растущий с увеличением сложности молекулярной структуры соответствующего соединения; обнаружено практически полное отсутствие экспериментальных и численных исследований горения биотоплив в присутствии оксидов азота, которые являются важной областью практического значения. Сделан вывод, что для детального понимания кинетики горения биотоплив в первую очередь необходимо проведение точных экспериментальных измерений, которые позволяют верифицировать и разрабатывать комплексные химические кинетические модели их чистого и эффективного горения.

Во *второй главе* приведено подробное описание экспериментальной установки, оптической диагностики и процедуры проведения эксперимента – отдельное внимание уделено калибровке, поскольку она является основным источником экспериментальной неопределенности. Достаточно подробно описаны и проанализированы и другие источники ошибки эксперимента. Приведены теоретические основы экспериментов на ударных трубах и атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии. Соискатель предложил новое модифицированное уравнение Ламберта-Бэра, учитывающее влияние температуры на зависимость оптической плотности от концентрации атомов, поглощающих зондирующее излучение. Глава также содержит экспериментальные результаты по каждой топливной смеси. Время-разрешенные профили окисления приведены с шагом по температуре и достаточно подробно описаны. Сделаны предварительные заключения об реакционной способности каждой из исследованных смесей биотоплив с окислителями.

Третья глава диссертации посвящена описанию результатов численного моделирования изучаемых систем. Приводится описание программного пакета, деталей моделирования, описание используемых методов кинетического анализа, обоснование и характеристика используемых кинетических моделей горения, оптимизированного и иерархического типов. Приведена совокупность всех смоделированных время-разрешенных профилей образования и потребления атомов кислорода при окислении каждого из биотоплив. Проведено сравнение с экспериментом. Глава завершается результатами анализа скоростей образования и чувствительности, полученными в рамках нескольких реакционных механизмов. Сделан вывод о том, что кинетика окисления ацетилена и метильного радикала практически полностью определяет окисление всей топливной смеси. Также отмечена высокая роль диссоциации молекулярного кислорода при окислении фурановых биотоплив в области высоких температур. Таким образом, кинетика окисления ацетилена и диссоциация молекулярного кислорода были выбраны для дальнейших целевых исследований.

Четвертая глава настоящей диссертации состоит из двух частей. Первая посвящена исследованию кинетики окисления ацетилена в аналогичных биотопливам термодинамических и химических условиях. Получены экспериментальные и численные время-разрешенные профили образования и потребления атомов кислорода при окислении ацетилена. Проведен анализ скоростей образования и чувствительности для различных кинетических моделей, с помощью которых были выделены ключевые реакционные пути его окисления. На основании полученных кинетических данных по

биотопливам и ацетилену, модель Коннова, была пересмотрена с переоценкой 28 элементарных реакций. Модификация модели привела к заметному улучшению ее предсказательных способностей, что продемонстрировано в конце разделе сравнением предсказаний старой и обновленной модели на ацетилене. Вторая часть главы посвящена измерению константы скорости диссоциации O_2 в Ar. Приведены результаты дополнительного литературного обзора по соответствующим измерениям. Показано значительное расхождение в прогнозировании скорости образования атомов кислорода с помощью различных моделей горения биотоплив. Обсуждаются причины таких расхождений, а также мотивация проведения новых уточняющих измерений. Температурный диапазон был выбран от 2500 до 5000 К, давления от 1.5 до 2.5 бар, концентрации O_2 до 20 ppm в Ar. Полученное выражение константы заявляется с погрешностью в 12%, что значительно точнее всех предыдущих O-APAS измерений в исследуемом температурном диапазоне. Далее автором приводятся результаты повторного кинетического моделирования, где в двух кинетических схемах была переопределена константа скорости диссоциации O_2 – наблюдается заметное приближение прогнозов моделей к экспериментальным данным при повышенных температурах. Предполагается, что использование полученной константы скорости в других кинетических моделях также повысит их предсказательную эффективность. На основании этих данных, а также обширных результатов кинетических анализов вынесены рекомендации по повышению предсказательных способностей используемых кинетических моделей горения, которые, в целом, относятся к уточнению скоростных коэффициентов C_0 - C_2 подмеханизмов элементарных реакций.

В заключении представлены основные результаты и выводы диссертационной работы.

В четырех приложениях представлена дополнительная информация, проясняющая материалы диссертационной работы.

Замечания и пожелания. Диссертационная работа Быстрова Н. С. представляет собой законченную, самостоятельную научную работу. Диссертация структурирована по правилам ВАК, содержит требуемые формальные разделы, в достаточной степени проиллюстрирована и дает полное представление о проведенных исследованиях и их результатах. Тем не менее, считаю необходимым сделать ряд замечаний:

- (1) Одним из достоинств работы является обширный, детальный обзор литературы. Однако представляется, что он несколько перегружен сведениями, касающимися тенденций развития топливной промышленности и экологии, которые сами по себе интересны, но далеки от темы диссертации.
- (2) Основными критериями оценки относительного вклада реакций в наработку и потребление атомов кислорода служили усредненная скорость производства/потребления за периоды роста и спада концентрации атомов, и усредненные по этим периодам нормированные чувствительности. Однако эти процедуры четко не описаны в тексте диссертации.
- (3) Ацетилен является одним из основных продуктов распада исследованных соединений. По этой причине были проведены специальные эксперименты по его окислению. Однако есть и другие важные продукты распада, в частности, метильные радикалы. Неясно почему окисление этих продуктов в работе не исследовалось.

В качестве пожелания предложил бы в дальнейшей работе в этом направлении использовать озон как источник атомов кислорода, что позволило бы существенно расширить температурный диапазон измерений.

Следует, однако, отметить, что указанные замечания не снижают общего положительного впечатления о диссертационной работе Быстрова Н. С.

Заключительная часть. В соответствии с вышесказанным можно заключить, что диссертационная работа Быстрова Н. С. является законченным, самостоятельным научным трудом. Результаты имеют важное научное и практическое применение. Некорректные заимствования в диссертации отсутствуют. Основные результаты представлены в 6 публикациях ведущих зарубежных и отечественных рецензируемых журналах. Материалы диссертации докладывались на различных международных и российских научных конференциях. Таким образом, диссертация «Исследование кинетики окисления перспективных биотоплив» представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует всем критериям, установленным п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней № 842 от 24.09.2013г., а ее автор Быстров Никита Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника.

Отзыв составил ведущий научный сотрудник отдела специальных материалов и технологий ФГБУН Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФГБУН ФИЦ ХФ РАН), д.ф.-м.н., Смирнов Владимир Николаевич.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник отдела специальных материалов и технологий ФГБУН ФИЦ ХФ РАН,
д.ф.-м.н.

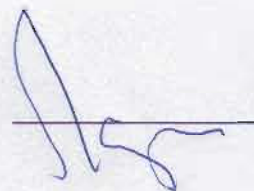
119991, г. Москва, улица Косыгина, д. 4,
(495) 939-73-96; e-мейл: vns1951@yandex.ru



В. Н. Смирнов

Подпись Смирнова В.Н. удостоверяю,
Ученый секретарь ФГБУН ФИЦ ХФ РАН,
к.ф.-м.н.

119991, г. Москва, улица Косыгина, д. 4,
8(499) 137-29-51, icp@chph.ras.ru



М.Н. Ларичев