

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Коршуновой М.Р.

«Исследование влияния биотопливных добавок на образование полиароматических углеводородов и сажи при пиролизе этилена» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника.

Актуальность темы. В настоящее время активно вводятся экологические топливные стандарты, в рамках которых ужесточаются требования к выбросам парниковых газов и сажи, поэтому исследования сажеобразования в смесях углеводородов с оксигенатами являются весьма актуальными. С другой стороны, широко продвигаемая повестка поиска и использования альтернативных видов топлив, в том числе биотоплив (являющихся, как правило, оксигенатами), создает мотивацию к изучению топливных смесей с их присутствием. При работе двигательных устройств, использующих углеводородные топлива, помимо окисления, могут возникать условия пиролиза, поэтому постановка исследований в ударно-трубном эксперименте, осуществленная в данной работе, интересна с точки зрения возможности прогнозирования сажеобразования для разных режимов работы двигателей. К тому же, условия пиролиза могут качественно менять эффект присутствия биотопливной добавки на процессы сажеобразования, поэтому их исследования важны для правильного прогнозирования выбросов при работе двигателей, использующих альтернативные виды топлива. Этилен - интермедиат, образующийся при горении углеводородов и являющийся ключевым звеном в цепочках формирования ароматического кольца и роста полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Таким образом, не только удобно с точки зрения проведения эксперимента, но и разумно его использование в качестве модельного углеводородного топлива для проведения исследований процессов сажеобразования при горении. В этой связи, тема диссертации Коршуновой М.Р., посвященной экспериментальному и численному исследованию процессов образования ПАУ и сажи при пиролизе смесей этилена с добавками современных биотоплив, весьма актуальна.

Диссертация изложена на 136 страницах понятным языком, аккуратно оформлена. Она состоит из списка используемых в тексте обозначений и сокращений, введения, четырех глав, заключения и двух приложений, первое из которых содержит список

основных ПАУ, отражающий их канцерогенность/токсичность, а второе – процедуру калибровки монохроматора. Список литературы состоит из 232 наименований. Сформулированные Коршуновой М.Р. положения, выносимые на защиту, раскрыты и обоснованы в 3-ей и 4-й главах диссертации.

Глава 1 представляет собой литературный обзор и состоит из 4 разделов. *В разделе 1.1* на основе обзора современного положения в области исследований образования ПАУ и углеродных наночастиц, обосновывается необходимость выполнения работы диссертанта. *Раздел 1.2* содержит информацию о биотопливах второго поколения, в котором, среди прочего, приводятся теплофизические характеристики выбранных для исследований веществ. *В разделе 1.3* описаны экспериментальные методы диагностики образования ПАУ и сажи и их возможные комбинации, используемые для определения объемной доли сажи, размеров углеродных наночастиц. *Раздел 1.4* дает подробное описание численного метода – дискретного секционного подхода, который использовался автором для численного моделирования процессов сажеобразования.

В главе 2 представлены теоретические основы проведения расчетов параметров отраженных ударных волн и использованных методов диагностики сажеобразования. Так, *в разделах 2.1.1-2.1.2* приводится вывод формул ударной адиабаты и определения параметров отраженной ударной волны, а также описана методика проведения экспериментов на ударной трубе стандартной конструкции «ИРИС». *В разделе 2.1.3* обосновывается выбор реактора постоянного объема для воспроизведения параметров ударно-трубного эксперимента и описывается методика определения расчетного выхода сажи. *Раздел 2.2* включает в себя подразделы с описанием теоретических основ использованных диссертантом экспериментальных методов диагностики сажеобразования: лазерно-индуцированной флюоресценции (ЛИФ), лазерной экстинкции, лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ). Метод ЛИФ для диагностики формирования ПАУ часто применяется в пламенах, в ударных трубах такая диагностика осложнена необходимостью синхронизации момента прохождения фронта ударной волны с регистрирующей оптической системой, *в разделе 2.2.2* приводится описание реализации данного метода в постановке ударно-трубного эксперимента, а *в 2.2.3* – результаты пробной серии экспериментов по измерению сигналов ЛИФ ПАУ в смеси бензола. Для исследований размеров образующихся углеродных наночастиц и определения геометрического отклонения от их среднего размера, в данной работе осуществлялся отбор

проб осевших на стенки ударной трубы частиц сажи и их анализ при помощи метода просвечивающей электронной микроскопии, описанного в разделе 2.2.8.

Глава 3 дает подробное описание результатов исследования сажеобразования при пиролизе этилена, разбавленного аргоном, в частности, приводятся: полученные спектры ЛИФ ПАУ при разных температурах и задержках времени измерений относительно отраженной ударной волны; температурные зависимости оптической плотности смеси на длинах волн 405 нм и 633 нм и размеров углеродных наночастиц, полученных методом ЛИИ; температурная зависимость периодов индукции появления конденсированной фазы углерода и значение эффективной энергии активации начальных реакций пиролиза смеси этилена. Помимо этого, при помощи численного моделирования проведена оценка тепловых эффектов в смеси этилена при его пиролизе, а также проанализированы основные реакции пиролиза этилена и формирования ПАУ. Автором диссертации было получено, что на начальных стадиях пиролиза этилена размер ПАУ составляет 1-3 кольца, а размер ПАУ, предшествующих образованию конденсированной фазы углерода, составляет 5-6 колец. Образование конденсированной фазы углерода затруднило диагностику крупных ПАУ методом лазерной экстинкции на более поздних стадиях измерений: по приведенной диссертантом оценке, вклад сажи в сигнал лазерной экстинкции при времени измерений 1,5 мс на длине волны 405 нм составил порядка 80%. Полученное в работе значение эффективной энергии активации начальных реакций пиролиза хорошо согласуется с литературными данными, а также результатами исследований окисления этилена, в которых подчеркивается роль радикала C_2H_3 . Автором проведена оценка систематической ошибки полученных температурных зависимостей, вызванной падением температуры в реагирующей газовой среде за счет теплопоглощения на распад этилена. Согласно этой оценке, температура в момент измерений отличается от температуры, определенной за отраженной ударной волной, на 300-400 градусов.

Глава 4 отражает результаты исследований влияния добавок биотоплив на сажеобразование при пиролизе этилена. В качестве добавок были рассмотрены метиловый и бутиловый спирты (раздел 4.1), фуран (раздел 4.2), тетрагидрофуран (раздел 4.3), диметиловый эфир (раздел 4.4), диэтиловый эфир (раздел 4.5) и диметоксиметан (раздел 4.6). В работе диссертанта показано, что при пиролизе эфиров, имеющих в своем химическом строении C-C связи, наблюдается сажеобразование. На основе измерений лазерной экстинкции на 633 нм определена склонность исследованных биотоплив к сажеобразованию, выявлено, что наибольшей обладают те, что имеют циклическое

строение (фуран и тетрагидрофуран). На основе измерений спектров ЛИФ ПАУ, температурных зависимостей оптической плотности на 405 нм и 633 нм, а также периодов индукции в смеси этилена с добавками биотоплив диссертантом сделан вывод о промотирующем характере влияния выбранных добавок на процессы сажеобразования в этилене. Проведенный анализ результатов численного моделирования с использованием детального химико-кинетического механизма CRECK позволил установить причину наблюдаемых эффектов: при пиролизе выбранных веществ образуются метильный и этильный радикалы, а также в некоторых случаях пропилен, которые активно участвуют в цепочке химических реакций, ведущих к сажеобразованию.

В главе Основные выводы, обобщения и заключения формулируются основные результаты диссертационной работы.

Автореферат включает необходимые сведения о диссертации Коршуновой М.Р. и соответствует ее содержанию. Сама диссертационная работа структурирована по правилам ВАК, содержит требуемые формальные разделы, в достаточной степени иллюстрирована и дает полное представление о проведенных исследованиях и результатах. Все полученные автором научные результаты обладают научной новизной и практической ценностью. Они могут быть использованы для проверки как кинетических моделей углеводородных топлив (в том числе окисгенированных), так и численных подходов, описывающих сажеобразование. Приведенные данные представляют интерес как для научных организаций Российской академии наук, так и для компаний, занимающихся внедрением биотоплив: «Газпром нефть», «КАМАЗ», «Лукойл». Достоверность полученных результатов хорошо обоснована выбором параметров работы экспериментальных средств диагностики, сравнением полученных экспериментально результатов с другими литературными данными, а также выбором современных численных моделей и химико-кинетических механизмов. Дополнительным аргументом в пользу достоверности и обоснованности результатов диссертанта может служить подробный анализ полученных данных, представленный в главах 3 и 4 диссертации. Результаты работы докладывались на 9 международных и российских конференциях, было опубликовано 5 научных статей (список конференций и опубликованных статей приведен диссертантом *в главе Введение*). Личный вклад автора диссертации в проделанную работу не вызывает сомнений.

Замечания:

1. Сравнительный анализ полученных автором результатов с литературными данными, обилие которых прекрасно продемонстрировано в главе 1, недостаточен. В частности, представляет особый интерес, как полученная диссертантом последовательность исследованных соединений в их склонности к сажеобразованию соотносится с той, что имеется в литературе, пусть в других условиях, но тем не менее. Какое место в определенной автором последовательности занимает этилен и бензол, другими словами, остается неясным, обладают они большей или меньшей склонностью к сажеобразованию в условиях пиролиза, чем исследованные оксигенаты?
2. В диссертации нет четкого пояснения, чем обусловлен факт, что во многих смесях не поддерживалась одна и та же доля углерода, чтобы иметь возможность сравнить измеряемые характеристики в аналогичных (близких к ним) условиях?
3. Не описана методика анализа скоростей образования и расходования соединений при пиролизе исходных смесей. В связи с этим не ясно, каким образом определялся вклад того или иного реакционного пути в общую скорость расходования или образования конкретного соединения? При какой температуре?
4. Автор приводит результаты численных расчетов и анализа скоростей образования/расходования соединений, используя детальный химико-кинетический механизм группы CRECK, по-видимому, надеясь на то, что этот механизм дает надежное описание процессов образования ПАУ. В диссертации следовало бы раскрыть подробнее преимущества этого механизма перед другими доступными в литературе для описания соответствующих характеристик.
4. Формулировка способа приготовления исследованных смесей с веществами (глава 2), находящимися в жидком агрегатном состоянии при нормальных условиях, не дает ясного представления о процедуре.
5. В формуле 2.3 допущена опечатка в индексах скорости газа.

Отмеченные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе Коршуновой М.Р. Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует всем критериям, установленным п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней № 842 от 24.09.2013г., а ее автор

Коршунова Майя Ручировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника.

Отзыв составил официальный оппонент, старший научный сотрудник лаборатории кинетики процессов горения ФГБУН Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения РАН, кандидат физико-математических наук, Князьков Денис Анатольевич.

Официальный оппонент,
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник
ФГБУН ИХКГ им. В.В. Воеводского СО РАН,
630090 г. Новосибирск, Институтская ул., 3
+7(383)3309150, knyazkov@kinetics.nsc.ru

Д.А. Князьков

Ученый секретарь ФГБУН ИХКГ им. В.В. Воеводского РАН

к.ф.-м.н.
630090 г. Новосибирск, Институтская ул., 3
+7(383)3309150, uchsec@kinetics.nsc.ru.



А.П. Пыряева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3, +7(383) 330-91-50, admin@kinetics.nsc.ru