

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.

Диссертация Коршуновой М.Р. состоит из введения, в котором кратко изложена актуальность работы, методы исследования, положения, выносимые на защиту, а также основные результаты апробации представленной к защите работы диссертанта и публикаций по ее теме. В последующих четырех главах представлены литературный обзор исследований, относящихся к теме работы, теоретических основ методов исследований, используемых автором, и основные результаты, полученные в ходе выполнения экспериментальных и расчетно-теоретических работ по теме диссертации. Работа содержит 136 страниц машинописного текста, которые включают 2 приложения и список литературы из 232 наименований.

Литературный обзор исследований, посвященных теме диссертации, представлен в *главе 1. В подразделе 1.1 «Актуальность исследований процессов сажеобразования»* дается общий обзор направлений исследований, мотивированных данной темой. Среди них выделяется несколько основных аспектов, касающихся сажеобразования: 1) разработка детальных механизмов, требующих понимания физико-химических процессов сажеобразования; 2) экологический аспект, связанный с мониторингом в окружающей среде токсичных и канцерогенных полиароматических углеводородов (ПАУ) – основных соединений в рамках современных представлений, предшествующих образованию твердых углеродных наночастиц сажи; 3) проблема поиска и внедрения альтернативных видов топлив, в частности, кислородсодержащих биотоплив, для снижения вредных выбросов в атмосферу. Далее, в *подразделах 1.1.1-1.1.2* приводятся основные исследования, раскрывающие механизмы образования и роста ПАУ, а также образования и окисления углеродных наночастиц. *Раздел 1.2* посвящен описанию кислородсодержащих биотоплив, рассматривающихся в качестве перспективной замены современным углеводородным топливам, выделяются теплофизические характеристики веществ, выбранных для исследований в диссертационной работе: метиловый и бутиловый спирты, диметиловый и диэтиловый эфиры, диметоксиметан, фуран и тетрагидрофуран. В *разделе 1.4* приведен обзор численных методов описания процессов сажеобразования: метода моментов, метода Монте-Карло и дискретного секционного метода. Последний использовался диссертантом при численном моделировании условий, соответствующих проведенным экспериментам, поэтому его детали описаны более подробно.

В *главе 2* приводятся наиболее важные детали экспериментальной части работы: в *разделе 2.1* описаны основные принципы работы ударной трубы, отражены достоинства постановки измерений за отражёнными ударными волнами (ОУВ), реализованные в данной работе, *подраздел 2.1.1* поясняет процедуру определения параметров за ОУВ, *2.1.2* – содержит подробности проведения экспериментов на используемой автором установке – ударной трубе «ИРИС» и физические параметры, реализованные в проведенной серии

экспериментов. *Раздел 2.2* состоит из 8 подразделов, которые раскрывают теоретические основы использованных диссертантом методов диагностики процессов сажеобразования. В работе для исследования формирования ПАУ использовался метод лазерно-индуцированной флюоресценции, детали его реализации отражены в *разделе 2.2.2*. Поскольку из литературы известно, что самое простое ароматическое соединение – бензол, флюоресцирует при комнатной температуре, а при его пиролизе образуется относительно большое количество более крупных ПАУ, в работе была проведена серия экспериментов со смесью бензола, разбавленного аргоном, чтобы отладить реализацию метода ЛИФ в ударно-трубной постановке эксперимента. Результаты этой серии экспериментов приведены в *разделе 2.2.3*. Чтобы диагностировать момент появления крупных ПАУ и углеродных наночастиц, определить температурные зависимости оптической плотности смесей, и измерить периоды индукции появления конденсированной фазы диссертант использовал метод лазерной экстинкции, его детали раскрываются в *разделах 2.2.6-2.2.7*. Помимо описания используемых законов и способа реализации методов диагностики, диссертант приводит способ оценки вклада углеродных наночастиц в сигнал экстинкции на длине волны зондирующего излучения 405 нм. В *разделах 2.2.4* и *2.2.8* приводятся методы определения размеров образующихся углеродных наночастиц, *in situ*: метода лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ) и метода отбора проб сажи и их анализа на просвечивающем электронном микроскопе. В *разделе 2.2.4* отмечается, что некоторые параметры, необходимые для интерпретации сигналов ЛИИ, определяются при анализе отобранных проб сажи.

Глава 3 содержит результаты исследований сажеобразования при пиролизе смеси этилена с аргоном. Диссертант поясняет выбор этилена как «модельного» углеводорода наличием в литературе большого объема данных по его пиролизу и окислению, что удобно для сравнения полученных результатов с результатами других авторов, а также важностью исследований кинетики его распада, с точки зрения построения кинетических моделей. Глава разделена по принципу метода исследований: сначала приводятся данные о спектрах ЛИФ ПАУ, полученных при помощи метода лазерно-индуцированной флюоресценции, затем температурные зависимости оптической плотности реагирующей газовой среды и периодов индукции появления конденсированной фазы в смеси этилена, полученные методом лазерной экстинкции на длинах волн 405 нм и 633 нм, далее результаты определения размеров частиц методами ЛИИ и ПЭМ, а в конце – анализ полученных результатов дополняется результатами численного моделирования. Среди полученного объема данных можно выделить следующие: 1) при пиролизе этилена, ПАУ, предшествующие образованию сажи, имеют размер 4-6 колец, это показано при помощи измерения спектров ЛИФ ПАУ и лазерной экстинкции на длине волны 405 нм; 2) размеры углеродных наночастиц в измеренном температурном диапазоне составляют 7-18 нм, а результаты разных методов хорошо согласуются между собой; 3) эффективная энергия активации начальных реакций пиролиза, определенная при помощи измерения периодов индукции появления конденсированной фазы, составляет порядка 50 кДж/моль, и соответствует характерной реакции пиролиза этилена, с образованием радикала C_2H_3 ; 4) численное моделирование позволило установить основные пути роста ПАУ, среди которых преобладал механизм роста «armchair surface site», а не линейного вытягивания; 5) дискретный секционный подход с хорошей степенью точности позволил описать температурные зависимости, отражающие выход крупных ПАУ и сажи в смеси этилена.

В главе 4 изложены результаты исследований влияния кислородсодержащих биотопливных добавок на процессы сажеобразования при пиролизе этилена. Экспериментально диссертантом показано, что выбранные биотопливные вещества (перечисленные выше) не только не приводят к снижению сажеобразования, но и промотируют обсуждаемые процессы. При помощи численного моделирования установлено, что наблюдаемое ускорение образования ПАУ и углеродных наночастиц связано с химической структурой выбранных веществ: в процессах их пиролиза образуются радикалы, либо ускоряющие распад этилена, либо приводящие к дополнительным каналам образования этилена, что промотирует сажеобразование. Данный факт (среди прочего) хорошо коррелирует с полученной зависимостью периодов индукции появления конденсированной фазы углерода в смесях с добавками биотоплив: абсолютное значение периодов индукции сократилось, в то время как эффективная энергия активации начальных реакций пиролиза не изменила своего значения в смесях с присутствием биотоплив. Посредством измерения лазерной экстинкции на 633 нм диссертантом также установлена склонность биотоплив к сажеобразованию: наименьшей обладают выбранные для исследования метиловый и бутиловый спирты и диметоксиметан, средней – диэтиловый эфир и тетрагидрофуран, а высокой – фуран. Сделанный вывод логично обосновывается химической структурой молекул.

В заключении автором сформулированы основные результаты работы.

Актуальность темы. Одной из наиболее сложных проблем науки о горении является понимание механизмов образования сажи при горении углеводородов. Сажа – главная составляющая твердых частиц, содержащаяся в отработавших газах двигателей, образуется из продуктов термического разложения углеводородов. Частицы сажи долгое время могут находиться в воздухе, оказывая широкий спектр пагубных воздействий на окружающую среду и здоровье человека. В связи с этим, важность и актуальность изучения сажеобразования связана с возможностью правильного прогнозирования и подавления вредных выбросов сажевых частиц при сжигании углеводородов. Одно из современных решений снижения вредных выбросов при использовании углеводородных топлив – внедрение в топливные смеси биотоплив. Применение биотоплив, с одной стороны, снижает выбросы при производстве самого топлива, поскольку оно производится путем переработки, а с другой – может снизить количество образующихся сажевых частиц при его использовании. Последнему аспекту посвящено много исследований, среди которых нет однозначного вывода ни о характере влияния присутствия биотопливной добавки на процессы сажеобразования, ни о физико-химических причинах подавления ими сажеобразования в тех или иных условиях. Все выше сказанное подчеркивает актуальность темы работы диссертанта.

Научная новизна исследований, на взгляд оппонента, в основном обусловлена получением экспериментальных данных о характере влияния некоторых спиртов и эфиров, рассматривающихся как перспективные альтернативные топлива, на процессы сажеобразования в условиях пиролиза. Показано, что выбранные вещества могут промотировать такие процессы, что крайне важно учитывать, при планировании их использования. Так же стоит отметить успешное применение современных численных методов для описания температурной зависимости выхода сажи.

Полученные температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц, а также спектры ЛИФ разных классов ПАУ представляют *теоретическую значимость* с точки зрения развития современных кинетических механизмов сажеобразования и могут использоваться для их валидации. Полученные данные имеют *практическую значимость* для разработки оптических средств диагностики газовых выбросов, оценки использований биотоплив с точки зрения подавления сажеобразования или при разработке промышленных процессов производства сажи с заданными свойствами. Результаты могут быть применены как научными институтами, в частности, МГТУ им. Н.Э. Баумана, КГТУ, ОИВТ РАН, ФИЦ ХФ им. Н.Н.Семенова РАН, ИХКГ им. В.В. Воеводского, так и компаниями «ЭкоЭксперт», «Татнефть», «Омск Карбон Групп».

В качестве апробации результаты работы были представлены на 9 российских и международных конференциях, список публикаций по теме диссертации включает 5 статей, входящих в список ВАК. Диссертационная работа структурирована по правилам ВАК, содержит требуемые формальные разделы, иллюстрирована и дает полное представление о проведенных исследованиях и результатах. Личный вклад автора в проделанную работу не вызывает сомнений.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Тем не менее, по диссертации Коршуновой М.Р. оппонент считает необходимым сделать следующие замечания:

1. Речь идет о регистрации ЛИФ ПАУ. На рис. 2.7 и 2.8 Вы демонстрируете спектры ЛИФ ПАУ для пиролиза бензола. Никаких сомнений, что все изменения спектров связаны именно с реакциями ПАУ в этом случае нет. На рис. 2.8б хорошо видно, как со временем максимум смещается в сторону увеличения длины волны, что согласно логике работы можно интерпретировать как последовательный рост ПАУ от мелких к все более крупным. На рис. 3.1 показаны спектры ЛИФ ПАУ для пиролиза смеси этилена. Из представленных картинок, особенно если их сравнивать с рисунками для пиролиза бензола, видно, что никакого сдвига в длинноволновую область спектра ЛИФ не происходит, что можно интерпретировать, как отсутствие существенного увеличения концентрации все более тяжелых ПАУ. Это наиболее простое и естественное объяснение поведения этих спектров в этом случае. Они очень сильно качественно отличаются от аналогичных спектров ЛИФ ПАУ для пиролиза бензола.

Вопрос: почему мы наблюдаем качественно другое поведение спектров при пиролизе смеси этилена?

2. Далее в тексте диссертации речь идет о том, что высшие ПАУ определяются в случае пиролиза этилена другим методом, из анализа результатов оптического поглощения на двух длинах волн. Это связано с возникновением некоего самопоглощения излучения в случае пиролиза этилена, т.е. что для крупных ПАУ в этом случае наблюдается самопоглощение сигналов ЛИФ ПАУ.

Вопрос: почему в случае тестовых экспериментов с пиролизом бензола речи об этом самопоглощении не было, хотя ясно, что если стартовать с бензола, в процессе пиролиза крупных ПАУ должно быть явно больше, чем при пиролизе этилена?

3. Есть еще ряд вопросов по кинетическому моделированию и как его результаты коррелируют с замечательной диаграммой, представленной на рис. 3.13. Из нее следует, что частица должна пройти целый ряд стадий, чтобы образовался крупный ПАУ. Об этом

же говорят и регистрации на рис. 2.8б. Однако на рис. 3.12 видно, что практически все ПАУ выходят на почти квазистационарный уровень за довольно короткие времена порядка 100-250 мкс, что явно контрастирует с результатом, представленным на рис. 2.8б. Кинетические кривые, представленные на рис. 3.12 больше похожи на параллельные реакции, а не на последовательные. Как все это совместить в единую качественную картину происходящего.

Отмеченные недостатки не снижают научной ценности работы и достоверности результатов и выводов диссертации, а также общего положительного впечатления от работы и их следует рассматривать как возможные направления для будущих исследований.

Диссертация написана ясным, грамотным языком, однако, были допущены некоторые неточности в формулировках, а именно:

1. Радикал C_6H_5 следует называть фенильный, а не фениловый (стр. 19 диссертации).
2. В названии марки осциллографа допущена ошибка.
3. На стр. 42, фраза «*Моделирование сажеобразования требует подробной кинетической модели.*» сформулирована спорно, поскольку среди некоторых исследователей применяется подход моделирования сажеобразования путем записи нескольких брутто-реакций.

Несмотря на замечания, 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 Ручириовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Отзыв составил официальный оппонент, главный научный сотрудник лаборатории окисления углеводородов ФГБУН Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, доктор физико-математических наук, Власов Павел Александрович.

Официальный оппонент,
д.ф.-м.н., главный научный сотрудник
ФГБУН ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН
119991 г. Москва, ул. Косыгина, 4
+7(495)9397396, shocktube@yandex.ru; iz@chph.ras.ru

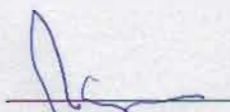


П. А. Власов

Ученый секретарь диссертационного совета
ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН
к.ф.-м.н.

119991 г. Москва, ул. Косыгина, 4
+7(495) 9397209, mlarichev@chph.ras.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФГБУН ФИЦ ХФ РАН) 119991 г. Москва, ул. Косыгина, 4, +7 499 137-29-51, icp@chph.ras.ru.



М. Н. Ларичев