

УТВЕРЖДАЮ

Проректор – начальник управления
научной политики Московского
государственного университета
имени М.В. Ломоносова



А.А. Федянин
А.А. Федянин

“ _____ ” сентября 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Коршуновой Майи Ручиловны

«Исследование влияния биотопливных добавок на образование полиароматических углеводов и сажи при пиролизе этилена»

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности
1.3.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника.

Диссертация посвящена экспериментальному и численному исследованию сажеобразования при пиролизе этилена, а также изучению влияния современных биотопливных добавок на эти процессы. В качестве добавок в работе рассмотрены кислородсодержащие вещества различной химической структуры: спирты – метанол и бутанол, линейные эфиры – диметиловый, диэтиловый эфиры и диметоксиметан, и циклические эфиры – фуран и тетрагидрофуран. В работе показано, что в процессах пиролиза кислородсодержащих добавок образуются различные радикалы, ускоряющие распад этилена/образование прекурсоров сажи, что является причиной промотирования сажеобразования при пиролизе этилена.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, двух приложений, а также списка аббревиатур, обозначений и сокращений, списка литературы, рисунков и таблиц. Полный текст диссертации изложен на 136 страницах, список цитируемой литературы содержит 232 наименования.

Во введении дано кратное обоснование направления исследований, формулируются цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, с учетом актуальности работы, ее научной новизны и практической ценности, а также представлен

список основных публикаций автора по теме диссертации, отмечен личный вклад диссертанта.

В первой главе представлен литературный обзор, освещающий современное состояние исследований на тему сажеобразования, а именно: моделей образования и роста ПАУ (полиароматических углеводородов), экспериментальных методов диагностики сажеобразования, а также численных методов расчета таких процессов. Приведен обзор перспективных биотоплив второго поколения и исследований их склонности к сажеобразованию.

Во второй главе описана использованная в работе экспериментальная установка, а также, теоретические основы экспериментальных методов наблюдения процессов сажеобразования (лазерно-индуцированной флюоресценции – ЛИФ, лазерно-индуцированной инкандесценции – ЛИИ, лазерной экстинкции), описана процедура расчета физических параметров за фронтом ударной волны. Приведены результаты измерений ЛИФ ПАУ пробной экспериментальной серии в смеси бензола. Показана принципиальная возможность проведения измерений ЛИФ ПАУ в ударно-трубной постановке эксперимента.

В третьей главе представлены основные результаты исследований сажеобразования при пиролизе этилена. Посредством метода ЛИФ показано, что на начальных этапах пиролиза этилена образуются ПАУ размером 1-2 кольца, а на более поздних – 3-4. Измерения лазерной экстинкции на двух длинах волн (405 и 633нм) позволили оценить вклад углеродных наночастиц в сигналы экстинкции на разных моментах протекания химических реакций. Размеры углеродных наночастиц, определенные методами ЛИИ и на просвечивающем электронном микроскопе хорошо согласуются между собой. Приведена цепочка основных химических реакций пиролиза этилена, ведущая к образованию бензола, более крупных ПАУ и сажи.

В четвертой главе приводятся результаты исследований влияния добавок различных кислородсодержащих биотоплив на сажеобразование при пиролизе этилена. Результаты разделены в зависимости от химической структуры биотопливной добавки, доля замещения углерода в модельной смеси этилена биотопливной добавкой составляет 20% для всех выбранных веществ. Приведенные данные показывают, что все выбранные вещества промотируют сажеобразование в этилене, посредством образования метильных/этильных радикалов в процессах их пиролиза. Также показано, что наличие C-C связей в биотопливной добавке обуславливает ее склонность к сажеобразованию. В выводах к каждому подразделу главы дан краткий анализ влияния конкретной добавки на сажеобразование при пиролизе этилена.

В последнем разделе диссертации «*Основные обобщения, выводы и заключения*» сформулированы основные результаты работы.

Приложение 1 содержит дополнительную информацию о классификации ПАУ и их канцерогенности. Приложение 2 – информацию о процедуре калибровки монохроматора.

По содержанию работы можно сделать следующие **замечания**:

1. В тексте диссертации имеется ряд опечаток (например, на стр. 50 пропущен «кг» в размерности для теплоемкости), однако их количество не критично для восприятия материала;
2. При построении модели для учета изменения температуры и массы наночастицы делалось предположение о сферичности частиц. Из текста неясно насколько обоснованно данное предположение. Неясно также, что принципиально нового добавлено в вычислительную модель, в том числе при кинетическом моделировании процесса сажеобразования;
3. Из текста диссертации неясно, почему при проведении кинетических исследований смеси сильно разбавлялись аргоном;
4. Из текста работы неясно, каким образом осуществлялась предварительная подготовка ударной трубы для проведения экспериментов.
5. Неясно, почему в качестве единицы измерения оптической плотности смеси использовалась величина $\text{м}^2/\text{моль}$;
6. Могут ли результаты работы способствовать поиску альтернативных топлив с низким сажеобразованием?

Актуальность работы. Как отмечается в обзоре литературы, не смотря на большое количество накопленных экспериментальных работ по исследованию сажеобразования и определенном прогрессе в этой области, до сих пор остается ряд нерешенных вопросов. Основным предметом дискуссий является вопрос физико-химических механизмов перехода газовой фазы углерода в конденсированную, и поиска молекул-зародышей. В связи с этим, основная актуальность данной работы связана с реализацией метода диагностики предшественников образования углеродных наночастиц – ПАУ, посредством метода ЛИФ. С другой стороны, рассмотрение влияния современных биотопливных добавок на сажеобразование является актуальным практическим предметом исследования, с точки зрения широко обсуждаемой повестки поиска альтернативных видов топлив.

Научная новизна. Наиболее важными новыми результатами являются экспериментальные и численные данные о характере влияния кислородсодержащих добавок на сажеобразование при пиролизе этилена. Автор приводит экспериментальные исследования образования разных классов ПАУ в смесях с присутствием биотоплив,

наблюдая расширения максимума спектров ЛИФ ПАУ в области 250-400 нм, а также регистрируя спектры в области больших длин волн (400-600 нм), что свидетельствует об ускорении процессов образования ПАУ. Показано, что в смесях с добавками биотоплив наблюдается промотирование сажеобразования. При помощи численного моделирования проведена оценка вклада эндотермических эффектов в полученные температурные зависимости, а также основных кинетических эффектов присутствия кислородсодержащих биотопливных компонент.

Теоретическая значимость работы определяется в первую очередь новизной полученных результатов.

Например, получены спектральные зависимости ЛИФ различных классов ПАУ при высоких температурах. Интересны также результаты численного моделирования кинетических путей влияния выбранных для исследования веществ на сажеобразование при пиролизе этилена, а также применение дискретного секционного подхода в рамках описания температурных зависимостей выхода крупных ПАУ и сажи. Данные результаты могут использоваться для валидации и развития кинетических моделей пиролиза биотоплив.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

Сформулированы представления о характере влияния кислородсодержащих биотоплив на сажеобразование в условиях пиролиза. Данные оценки могут быть использованы при исследовании различных альтернативных видов топлива.

Полученные температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц могут использоваться для валидации различных кинетических моделей и численных подходов описания процесса сажеобразования. Полученные результаты могут представлять интерес при выборе режимов производства углеродных материалов с заданными свойствами.

Результаты работы могут быть использованы в научно и научно-образовательных центрах, а также организациях, разрабатывающих различные углеродные материалы или альтернативные виды топлив, в частности, в Объединенном институте высоких температур РАН, Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ФИЦ Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, компаний «Омск Карбон Групп», «КАМАЗ», «Приволжская биотопливная компания».

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на ведущих российских и международных конференциях. Соответствующий список, представленный в диссертации, содержит 9 наименований.

Публикации. По теме работы (кроме трудов конференций) автор имеет 5 статей в журналах из перечня ВАК, причем 4 из этих статей опубликованы в авторитетных изданиях, индексируемых в базе данных Web of Science.

Личный вклад автора. Автор принимал активное участие в постановке задач, планировании исследований, проведении экспериментов и численного моделирования, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Все результаты и положения, выносимые на защиту, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его активном участии.

Диссертация обсуждена и одобрена на расширенном семинаре лаборатории «Кинетических процессов в газах» (лаб 109) Научно-исследовательского института механики МГУ им. М.В. Ломоносова 19 сентября 2023г. (протокол № 9 от 19.09.2023). 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 Ручириковна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника.

Зав. лаб.
НИИ механики МГУ,
к.т.н.

В.Ю. Левашов

В.н.с.
НИИ механики МГУ,
д.т.н.

Г.Я. Герасимов

Подписи
В.Ю. Левашова,
Г.Я. Герасимова
удостоверяю
Зам. директора
НИИ механики МГУ,
к.ф.-м.н.

М.З. Досаев

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (Научно-исследовательский институт механики Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова), (495)939-31-21, e-mail: common@imec.msu.ru