

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Дмитриева Артема Михайловича

«Кинетика горения модельных биотоплив на основе этиловых эфиров», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертация А.М. Дмитриева посвящена экспериментальному и численному исследованию окисления нескольких этиловых эфиров в пламени: этилацетата, этилбутаноата и этилпентаноата. Работа включает в себя экспериментальные измерения химической структуры ламинарных предварительно перемешанных пламён соответствующих эфиров, а также разработку детального кинетического механизма высокотемпературного окисления этилпентаноата и более лёгких этиловых эфиров.

Смеси этиловых эфиров жирных кислот (ЭЭЖК) могут быть использованы в качестве возобновляемого топлива, получаемого из растительного сырья. Такое топливо практически не образует сажу при сгорании, не содержит серу и не представляет экологической угрозы в случае разлива. Данный класс биотоплив является жизнеспособной альтернативой традиционному углеводородному топливу и уже применяется на практике в ряде стран. В связи с этим изучение особенностей окисления и горения биотоплив на основе ЭЭЖК является актуальной научной задачей мирового уровня.

Диссертация А.М. Дмитриева состоит из введения, трёх глав, выводов, списка литературы и трёх приложений. По результатам диссертационной работы опубликованы три статьи в рецензируемых научных журналах и получено свидетельство о государственной регистрации базы данных химических реакций горения этилпентаноата.

Во введении поясняется интерес к эфирам жирных кислот как возобновляемому топливу, особенности, связанные с их сжиганием, определяются цели и задачи работы.

Первая глава представляет собой исчерпывающий библиографический обзор как экспериментальных, так и теоретических работ по окислению и горению этиловых эфиров жирных кислот. В частности, в главе приведена таблица, в которой перечислены все экспериментальные условия, использованные ранее при изучении горения лёгких этиловых эфиров от этилформиата до этилпентаноата. В главе также отмечается особый интерес к исследованию этилпентаноата, который рассматривается и как самостоятельное биотопливо, и как модельное соединение для разработки механизмов горения более тяжёлых ЭЭЖК.

Вторая глава посвящена, во-первых, описанию экспериментальных подходов, использованных в диссертационном исследовании, а во-вторых, численных методов моделирования и анализа химических процессов при горении исследуемых соединений. В экспериментальной части А.М. Дмитриев подробно описывает две установки для исследования пламён при низком и атмосферном давлении, используемые горелки, способы измерения химического состава пламён, а также методику измерения температуры. В разделе подробно излагаются соответствующие методы обработки данных и анализ погрешностей. В части, посвящённой численному моделированию, представлена важная информация о математической модели, при помощи которой проводились расчёты в этой диссертации. В разделе приведены сведения об общей структуре кинетических механизмов, а также о численных методах их анализа.

В начале третьей главы диссертации детально рассматривается часть кинетической модели горения ЭЭЖК, претерпевшей ревизию в диссертационной работе. В таблице 5 перечисляются рассматриваемые процессы с температурными зависимостями констант скоростей реакций, приведёнными в соответствии с современными представлениями о кинетике окисления этиловых эфиров. Далее приводится множество экспериментальных результатов, полученных автором на двух горелках. Эти результаты представлены в виде графиков, показывающих изменение мольных долей различных стабильных и радикальных соединений в зависимости от расстояния от горелки. Для каждого пламени приведён измеренный профиль температуры. Экспериментальные результаты сравниваются с результатами моделирования, полученными с использованием нескольких кинетических механизмов, представленных в литературе, и переработанного автором механизма. Подробно анализируется точность воспроизведения экспериментальных зависимостей различными механизмами. Интегральный анализ первичных путей окисления исследуемых топлив позволил выявить доминирующие каналы деструкции ЭЭЖК. Выявлены преимущества и недостатки предложенного в диссертации модифицированного кинетического механизма в сравнении с существующими моделями горения этилпентаноата. В последней части главы приводятся расчётные зависимости ламинарной скорости горения смесей этилпентаноат/воздух от коэффициента избытка топлива с применением модернизированной модели горения ЭЭЖК. Результаты расчётов с удовлетворительной точностью воспроизводят приведённые в литературе экспериментальные зависимости.

В конце приводятся основные выводы и заключения по исследованию.

Наиболее важными оригинальными результатами, полученными в работе А.М. Дмитриева, следует признать:

1. Новые экспериментальные данные по химической структуре пламён этилацетата, этилбутаноата и этилпентаноата, стабилизированных при атмосферном давлении с использованием молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки с мягкой ионизацией электронным ударом. Как правило, подобные эксперименты проводятся только при низком давлении, поэтому полученные данные представляют большой интерес для научного сообщества.

2. Полученные экспериментальные данные по распределению большого числа промежуточных соединений в пламени низкого давления позволили воссоздать химическую структуру зоны горения этилпентаноата с наивысшей на сегодняшний день точностью.

3. Разработанный детальный кинетический механизм высокотемпературного окисления этилпентаноата, основанный на современных данных по кинетике окисления этиловых эфиров, включает в себя различные стадии окисления ЭЭЖК и может быть использован для описания процессов горения более лёгких этиловых эфиров. Кроме того, модернизированная кинетическая схема войдет как субмеханизм в модель горения этиловых эфиров с более длинной алкильной цепью.

4. Разработанная в диссертации кинетическая схема позволила с более высокой точностью определять скорости деструкции этилбутаноата и этилпентаноата на начальной стадии горения по сравнению с существующими на сегодняшний день моделями.

Как и любая диссертация, работа А.М. Дмитриева не лишена недостатков.

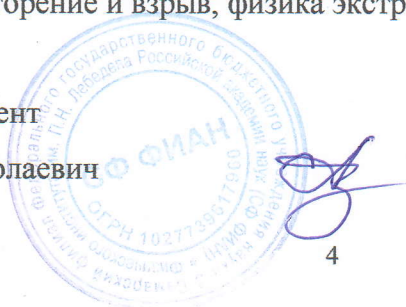
- 1) В таблице 5 химические соединения обозначаются аббревиатурой их названий на английском языке. Однако ни в тексте диссертации, ни в сносках к таблице не приводится расшифровка принятых обозначений. В тексте диссертации данные соединения обозначаются аббревиатурой их названий на русском языке, что еще больше запутывает читателя.
- 2) Полная кинетическая модель горения ЭЭЖК содержит около двух тысяч реакций и более 3 сотен соединений. В диссертационной работе изменения коснулись температурных зависимостей констант скоростей для 27 реакций, пусть даже и важных. В тексте диссертации измененной кинетической модели присвоено название «новый кинетический механизм горения...». Полагаю, что в этом случае более уместно название «модernизированный (или усовершенствованный) кинетический механизм горения ...».
- 3) Претерпевшая ревизию часть кинетической модели горения ЭЭЖК, представленной в таблице 5, включает, в основном, реакции этилбутаноата и этилпропаноата с основными активными радикалами пламен Н, ОН, О и CH_3 . Однако в диссертации не

приводится достаточно аргументов, почему именно эти реакции требуют особого внимания.

- 4) Есть замечания по представлению рисунков в главе 3, в частности, рисунков 3.3, 3.4, 3.6-3.9, 3.11-3.13, 3.15-3.17. На мой взгляд, фигуры, которыми отмечены на графиках экспериментальные данные, трудно назвать точками, это скорее кружки, при этом непонятно, связан ли диаметр представленных кружков с ошибкой эксперимента. Целесообразнее было привести данные в виде точек со стандартно представляемой ошибкой измерения. Кроме того, ось абсцисс имеет недостаточную градуировку, что тоже усложняет восприятие приводимых результатов.
- 5) Диссертация написана грамотно, можно найти лишь незначительное количество орфографических (стр. 4, 7, 14, 45) и пунктуационных ошибок (лишние запятые на стр. 8, 30, 65, 81, 88), но присутствует большое количество речевых повторов. Так слово «данный» и его формы встречаются в диссертации не менее 200 раз, хотя могли бы с успехом заменяться местоимениями «эти», «такие», прилагательными «рассматриваемые», «указанные» либо опускаться без потери смысла совсем.

Несмотря на вышеперечисленные недочёты и замечания работа представляет собой полноценное самостоятельное исследование и оставляет только положительное впечатление. В работе прослеживается чёткая логика, выполнен большой объём как экспериментальной, так и расчётно-теоретической работы. Представленные результаты соответствуют мировому уровню, их достоверность и актуальность не вызывает сомнений. Заключение и выводы обоснованы. Положения, выносимые на защиту, содержат оригинальные результаты. Название работы соответствует её содержанию, автореферат и опубликованные статьи правильно и полно отражают содержание диссертации. Всё это указывает на состоятельность А.М. Дмитриева, как самостоятельного исследователя. Из всего вышесказанного делаю вывод, что диссертационная работа «Кинетика горения модельных биотоплив на основе сложных этиловых эфиров» отвечает критериям п.9 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор, Дмитриев Артем Михайлович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент
Азязов Валерий Николаевич



доктор физико-математических наук, доцент

специальность 01.04.21 – лазерная физика

директор Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения

науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН),

443011, г. Самара, ул. Ново-Садовая, д. 221

Тел. 8927-022-1957,

Электронная почта: azyazov@fian.smr.ru

26.01.2021

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Азязова В.Н. заверяю

и.о. учёного секретаря СФ ФИАН

к.ф.-м.н.



А.М. Майорова