ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Шмакова Андрея Геннадьевича
"*Механизм и кинетика химических процессов в пламенах с добавками химически активных ингибиторов и пламегасителей*",
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Шмакова А.Г. посвящена установлению механизмов протекания химических реакций в зоне горения топливных смесей с добавками химически активных фосфор- и металлсодержащих ингибиторов горения. Тема диссертационного исследования является актуальной, так как позволяет находить методы борьбы с неконтролируемым горением, приводящим к человеческим жертвам, существенному материальному ущербу, а также к загрязнению окружающей среды продуктами горения. Обширные лесные пожары вносят заметную лепту в глобальное потепление за счет производства парниковых газов. В этой связи разработка новых и совершенствование существующих средств и методов борьбы с пожарами и взрывами является чрезвычайно важной актуальной задачей. Для ее эффективного решения необходима детальная информация о механизме воздействия огнетушащих веществ на процессы горения на молекулярном уровне, что позволяет прогнозировать эффект добавок ингибиторов и пламегасителей на различные типы очагов пожаров, а также находить новые эффективные пламегасители и способы их использования.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

В данной диссертационной работе применен комплексный подход, основанный на совместном использовании уникального экспериментального оборудования и методик измерения различных параметров горения в пламенах топливных смесей, таких как пространственное распределение температуры, концентрации веществ, включая короткоживущие промежуточные продукты горения, скорость распространения волны горения, в сочетании с использованием современных методов численного моделирования на основе детальных химико-кинетических механизмов превращения веществ в волне горения. Такой комплексный подход, используемый в диссертационной работе, позволил обеспечить обоснованность и достоверность полученных научных результатов и выводов, подтвержденную большим количеством публикаций в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в международные реферативные базы данных Web of Science и

Scopus, а также выступлениями с докладами на более чем 40-а российских и международных конференциях.

Основные научные результаты и их новизна

Полученные в диссертационной работе **результаты обладают научной новизной**, так как в ней **впервые** были получены данные по тепловой и химической структуре пламен с добавками фосфор- и металлсодержащих соединений при атмосферном давлении, включая результаты пространственного распределения концентраций атомов H и радикалов OH. Также **впервые** были изучены эффекты добавок фосфор- и металлсодержащих ингибиторов на скорость распространения пламени в предварительно перемешанных горючих смесях, на пределы распространения предварительно перемешанных и диффузионных пламен, на условия их гашения. Кроме того, в работе **впервые** были экспериментально изучены комбинированные пламегасители, состоящие из химически активных фосфорсодержащих ингибиторов и инертных разбавителей, а также впервые найдены эффективные пожаротушащие композиций на основе фосфорсодержащих веществ с сильным синергетическим взаимодействием их компонентов. К **новым** результатам относятся и данные исследований структуры диффузионных пламен высокоскоростных микроструй водорода, включая эффект добавок инертных и реагирующих газов в водород и в воздух на условия стабильного горения этих пламен.

Значимость основных результатов для науки и практики

Представленная диссертационная работа имеет высокое значение как для фундаментальной науки, так и для практики, поскольку в ней было получено большое количество экспериментальны данных по химической и тепловой структуре, предельным явлениям в пламенах с добавками фосфор- и металлсодержащих ингибиторов. Эти данные в будущем позволят проверять и уточнять химико-кинетические механизмы реакций различных фосфор- и металлсодержащих пламегасителей и ингибиторов. На основе полученных в данной работе экспериментальных данных также было проведено уточнение ряда констант скоростей элементарных химических реакций превращения фосфорсодержащих веществ в пламени, разработаны редуцированные механизмы ингибирования пламен, которые могут быть использованы, например, для проведения 3D моделирования процессов распространения и тушения пожаров. По результатам проведенных исследований химических и физических процессов в пламенах, включая

системы с добавками различных фосфор- и металлсодержащих соединений, были получены 4 патента на изобретения, в том числе на средства и способы тушения пожаров.

Выносимые на защиту положения сформулированы достаточно емко и в целом адекватно отражают суть полученных результатов диссертационного исследования, а именно: разработанный механизм действия химически активных фосфор- и металлсодержащих ингибиторов горения на различные параметры пламен смесей водорода и углеводородов с кислородом; предложенный механизм действия добавок инертных и химически активных ингибиторов горения на устойчивость горения пламен высокоскоростных микроструй водорода; предложенные новые огнетушащие составы и способы их применения для тушения очагов пожаров.

Нельзя не отметить, ряд других важных результатов, впервые полученных в диссертационной работе.

1. Выполнено уточнение существующего в литературе химико-кинетического механизма ингибирования горения водородо-воздушных пламен добавками фосфорорганическими соединениями (ФОС), такими как триметилфосфат (ТМФ)
2. Достоверно установлено, что ингибирующий эффект добавок ФОС в водородо-воздушные и углеводородо-воздушные горючие смеси связан с рекомбинацией ключевых радикалов в пламени – H, OH, O в реакциях с продуктами превращения ФОС, такими как PO, PO_2, HOPO, $HOPO_2$.
3. Выяснено влияние стехиометрического состава водородо-воздушных и углеводородо-воздушных горючих смесей на эффект ингибирования добавками ФОС.
4. Установлены особенности механизма ингибирования пламен водородо-воздушных смесей различного стехиометрического состава добавками железосодержащих соединений.
5. Экспериментально и численно изучен эффект добавок аэрозолей калийсодержащих соединений на скорость и условия гашения пламен предварительно перемешанных смесей водород/воздух и метан/воздух.
6. Разработаны и протестированы скелетные (компактные) химико-кинетические механизмы ингибирования водородо-воздушных и углеводородо-воздушных пламени добавками ФОС.
7. Найдены эффективные синергетические смеси пламегасителей на основе ФОС.
8. Изучена структура и диапазон условий устойчивого горения высокоскоростных микроструй H_2, а также установлен механизм влияния добавок различных газов на режимы устойчивого горения микроструй H_2.

9. Продемонстрирована возможность эффективного гашения низового лесного пожара и модельного очага пожара класса 0.5А (горящая древесина) с помощью аэрозолей раствора калийсодержащих ингибиторов.

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа А.Г.Шмакова изложена на 371 странице текста, содержит 189 рисунков. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания экспериментальных методов и подходов (глава 2), результатов (главы 3-7), заключения, списка цитируемой литературы, включающего 311 источников.

Во введении обосновывается актуальность темы исследований диссертационной работы, рассматривается степень разработанности этой темы другими авторами, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна полученных данных, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава является обзором литературы, в котором обсуждаются различные химически активные ингибиторы горения и пламегасители, включающие в себя классы фосфор-, галоген- и металлсодержащих соединений, рассматривается развитие химико-кинетических механизмов превращения этих веществ в пламенах. Обсуждается проблема поиска новых огнетушащих составов на основе смесей химически активных ингибиторов с инертными разбавителями, в которых компоненты проявляют синергетический эффект.

Вторая глава является экспериментальной частью, в которой приведено описание объектов исследования; установок для исследования химической структуры пламен методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, микротермопарной методики, стендов для определения скорости распространения пламен предварительно перемешанных смесей, минимальной гасящей концентрации ингибиторов и условий гашения диффузионных пламен.

В третьей главе представлены результаты экспериментов и численного моделирования химической и тепловой структуры пламен смесей $H_2/O_2/N_2$, $CH_4/O_2/Ar$, $C_3H_8/O_2/Ar$ с добавками ТМФ и $Fe(CO)_5$, а также результаты по влиянию добавок ФОС, $Fe(CO)_5$ и аэрозоля водного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ на скорость распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$, $CO/H_2/O_2/N_2$, $CH_4/O_2/N_2$, $C_3H_8/O_2/N_2$. Также в этом разделе приведены результаты разработки и проверки скелетных механизмов ингибирования пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ и $CH_4/O_2/N_2$ с добавками ТМФ.

В **четвертой главе** описаны результаты по влиянию добавок ФОС на структуру и

условия погасания диффузионного пламени на противотоках смесей CH_4/N_2 и O_2/N_2, на концентрационные пределы распространения пламен в предварительно перемешанных смесях CH_4/воздух, на условия гашения пламени н-гептана в спутном потоке воздуха и в замкнутом объеме, на условия гашения турбулентного пламен пропана.

В **пятой главе** описаны результаты изучения структуры пламени микроструи водорода, истекающей с высокой скоростью из круглых металлических сопел диаметром 0.03-5 мм в воздух и влиянию добавок инертных и реагирующих газов в водород или в воздух на условия стабилизации пламени высокоскоростной микроструи H_2 при ее истечении в воздух.

В **шестой главе** представлены результаты поиска эффективных смесевых пламегасителей на основе химически активных ингибиторов и инертных разбавителей.

В **седьмой главе** представлены результаты натурных экспериментов по тушению модельных очагов пожаров с помощью аэрозолей растворов калийсодержащих ингибиторов горения.

В заключении сформулированы **основные результаты и выводы**.

Замечания по диссертационной работе.

1. В разделе 2.5.3 (стр. 70) приводятся приближенные аналитические выражения для определения концентраций ключевых радикалов O, OH и H, куда входят значения констант скоростей наиболее быстрых реакций и концентрации H_2, O_2 и H_2O. В диссертации принимается, что константы скоростей этих реакций известны с хорошей точностью, ссылаясь на обзорную работу [227]. В диссертации не приведены ошибки измерений данных ключевых констант реакций во всем температурном интервале присущих горению.

2. В систему уравнений (2.14) – (2.17) в качестве параметров входят как кинетические константы (константы скоростей реакций, коэффициенты ветвления), так и коэффициенты переноса (коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости). Если к кинетическим константам в диссертации уделяется пристальное внимание, то влияние неопределенности в значениях коэффициентов переноса на конечный результат в диссертации не рассматривается.

3. Вывод 2 в разделе 3.2.3 (стр. 189) носит качественный характер: «… скорость реакций рекомбинации ключевых атомов и радикалов H, O и OH в реакциях с фосфорсодержащими соединениями увеличивается более сильно, чем скорость их образования в реакциях разветвления цепей», и не подкреплен данными по скоростям

реакций. Такого же рода качественные утверждения можно встретить на стр. 218 «… 3 раза сильнее уменьшает скорость…» или на стр. 217 «… более сильно увеличивается…».

4. В тексте диссертации встречаются опечатки и грамматические ошибки:

а) стр. 16, 2 строка – пропущен предлог «на» перед словом «порядок»;

б) обозначение k_i используется для обозначения коэффициента чувствительности (стр. 29) и калибровочного коэффициента (стр. 68);

в) в тексте диссертации коэффициент избытка топлива обозначается ϕ или φ;

г) единица измерения давления Торр пишется с заглавной буквы (например, стр. 65).

Публикации, отражающие основное содержание работы и апробация результатов

По теме диссертационной работы опубликованы: 43 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в систему Scopus, рекомендованных ВАК, а также получены 4 патента на изобретения. Публикации по теме исследования содержат все основные результаты, представленные в диссертации. Основные результаты диссертационной работы прошли апробацию на 29 международных и 17 Всероссийских научно-технических конференциях. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Поставленные а работе цели достигнуты, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Заключение по диссертационной работе.

Диссертационная работа Шмакова Андрея Геннадьевича «*Механизм и кинетика химических процессов в пламенах с добавками химически активных ингибиторов и пламегасителей*» обладает внутренним единством и является законченным научным исследованием, проведенном на высоком научном уровне. Совокупность полученных автором результатов по разработке и анализу механизмов действия химически активных фосфор- и металлсодержащих ингибиторов горения на различные параметры пламен смесей водорода и углеводородов с кислородом, механизму действия добавок инертных и химически активных ингибиторов горения на устойчивость горения пламен высокоскоростных микроструй водорода, а также предложенные новые огнетушащие составы и способы их применения для тушения очагов пожаров можно классифицировать как научные достижения с перспективой внедрения в практику. Работа полностью соответствует паспорту специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Считаю, что диссертационная работа *‹‹Механизм и кинетика химических процессов в пламенах с добавками химически активных ингибиторов и пламегасителей››*

соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 № 650, от 28.08.2017 № 1024, от 01.10.2018 № 1168, от 20.03.2021 № 426, от 11.09.2021 № 1539), а ее автор, Шмаков Андрей Геннадьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Азязов Валерий Николаевич
доктор физико-математических наук
специальность 01.04.21 - лазерная физика, доцент, директор СФ ФИАН
Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН)
Адрес: 443011, г. Самара, ул. Ново-Садовая, д. 221, Тел. +7 (846) 334-39-18
Электронная почта: azyazov@fian.smr.ru, azyazov@rambler.ru
Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

17.12.2021 В.Н. Азязов

Подпись доктора физико-математических наук, доцента В.Н. Азязова удостоверяю:

Ученый секретарь ученого совета СФ ФИАН,
к.ф.-м.н. Майорова А.М.

17.12.2021