

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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 исследований Шмакова А.Г. связана с поиском и совершенствованием методов борьбы с пожарами и взрывами. Для поиска эффективных способов воздействия огнетушащих веществ на процессы горения углеводородных горючих необходимо понимание фундаментальных физико-химических процессов в пламенах с добавками пламегасителей и разработка кинетических схем для проведения расчетной оценки эффективности тех или иных добавок на процессы горения. Также важным является создание лабораторных установок для экспериментальной оценки эффективности воздействия огнетушащих веществ. Кроме изучения описанных выше вопросов, в диссертации Шмакова А.Г. рассмотрены актуальные вопросы, связанные с безопасностью в сфере водородной энергетики. Исследования Шмакова А.Г., являются актуальными, так как позволяют прогнозировать влияние ингибиторов и пламегасителей на процессы горения и выполнять поиск эффективных составов пламегасителей и способов их применения на практике.

Обоснованность и достоверность научных предложений и данных, полученных в диссертации Шмакова А.Г., обеспечивается перекрестным использованием экспериментальных методов с расчетами по детальным кинетическим механизмам. В диссертации получено хорошее соответствие расчётных и экспериментальных данных. О достоверности данных также говорит большое количество публикаций в рецензируемых российских и международных журналах, а также доклады Шмакова А.Г. на всероссийских и международных конференциях.

Несмотря на большую историю изучения структуры пламён, многие химические процессы в них являются не изученными. В работе Шмакова А.Г. впервые получены экспериментальные данные о тепловой и химической структуре пламён с добавками фосфор- и металлсодержащих соединений, позволившие скорректировать механизм воздействия ингибиторов горения на химические процессы в пламени и скорректировать константы скорости наиболее важных химических реакций. Также впервые проведено экспериментальное изучение воздействия комбинированных пламегасителей на

основе разбавленных активных ингибиторов на процессы горения, позволившее найти эффективные композиции. Кроме того, проведены исследования влияния добавок инертных и реагирующих газов на условия устойчивого горения микроструй водорода.

Результаты, представленные в диссертационной работе Шмакова А.Г., имеют высокую научную и практическую значимость. Получены и уточнены данные о кинетике воздействия химически активных пламегасителей и ингибиторов на процессы в пламенах. Проведено уточнение ряда констант скоростей элементарных химических реакций в кинетических механизмах, которые могут использоваться для проведения оценки эффективности пламегасителей. Разработаны оптимальные составы и проведены натурные испытания по гашению модельного очага пожара. Шмаков А.Г. – соавтор 4 патентов РФ, имеющих возможность практического применения.

Диссертационная работа Шмакова А.Г. изложена на 371 страницах и содержит 189 рисунков, 34 таблицы и библиографию из 311 наименований. Работа состоит из введения и семи глав.

Во введении дано убедительное обоснование актуальности темы диссертации, достоверности полученных результатов, научной новизны, научной и практической значимости работы, четко определены цели, задачи и методы исследования, сформулированы выносимые на защиту положения.

В первой главе представлен исчерпывающий обзор и анализ современного состояния исследований по механизмам и кинетике химических процессов в пламенах с добавками химически активных пламегасителей и ингибиторов.

Во второй главе приведено описание объектов исследования, установок исследования химической структуры пламен, установок для определения скорости распространения пламен предварительно перемешанных смесей, минимальной гасящей концентрации ингибиторов и условий гашения диффузионных пламен. Приведены исследуемые ингибиторы горения и их физические свойства. Описаны методы диагностики тепловой и химической структуры пламен с использованием масс-спектрометра и микротермопар. Описаны методы определения нормальной скорости распространения пламени в предварительно перемешанной смеси на установке с плоской горелкой. Приведена схема чашечной горелки для определения эффективности гашения воздушного диффузионного пламени жидкого углеводородного горючего ингибиторами горения. Приведено описание установки для исследования влияния добавок ингибиторов на условия отрыва пламени микроструй водорода в воздухе.

Результаты экспериментов и численного моделирования химической и тепловой структуры пламен водорода, метана и пропана с добавками фосфор-, железо- и калийсодержащих добавок приведены в третьей главе. Впервые приведены результаты количественного измерения концентраций основных продуктов окисления фосфор- и железосодержащих добавок в водородном пламени, позволившие подтвердить корректность используемой в работе химико-кинетической модели. Результаты экспериментов позволили модернизировать кинетические модели и разработать новые механизмы для описания ингибирующего действия добавок. Это позволило добиться хорошего согласия результатов кинетических расчетов с экспериментальными данными и повысить предсказательную способность разработанных моделей.

В четвертой главе описаны результаты по влиянию добавок фосфорсодержащих ингибиторов на структуру и условия погасания диффузионного углеводородного пламени. Показано, что эффективность фосфорсодержащих ингибиторов примерно одинакова и в 7 раз выше эффективности бромсодержащих соединений, но ниже железосодержащих соединений. Эффективность фосфорсодержащих ингибиторов по сравнению с бромсодержащими ингибиторами в случае воздействия на турбулентное пламя уменьшается с 7 раз до 10-12%. Определены наиболее эффективные составы фосфорсодержащих пламегасителей.

В пятой главе приведены экспериментальные результаты воздействия инертных и активных добавок на горение микроструй водорода. Установлены различные режимы горения при изменении скорости истечения струи водорода. Определено влияние добавок на скорость отрыва пламени при различной объемной концентрации добавок инертных и реагирующих газов в водород и в воздух.

В шестой главе приведены результаты поиска эффективных комбинированных пламегасителей углеводородных пламен с химически активными ингибиторами и инертными разбавителями. Показана возможность уменьшения массового расхода пламегасителя более чем в 1,5 раза по сравнению с CO_2 и снижения нижнего температурного предела применения смесового пламегасителя до -5°C .

В седьмой главе представлены результаты натуральных экспериментов по тушению модельных очагов пожаров с использованием растворов калийсодержащих ингибиторов горения. Показано, что использование такого раствора позволяет сократить расход водного раствора по сравнению с расходом чистой воды практически в 2 раза.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

По теме диссертации опубликовано 43 статьи в рецензируемых изданиях из перечня ВАК. Публикации по теме исследования содержат все основные результаты, представленные в диссертации. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Поставленные в работе цели достигнуты, а полученные результаты достоверны.

Диссертационная работа Шмакова А.Г. хорошо оформлена, написана ясно, рисунки содержат необходимую информацию. После прочтения работы остается впечатление о высоком научном уровне исследований.

При этом по диссертации есть замечания и вопросы:

1. В обзоре литературы не приведены результаты исследований школы ФИЦ ХФ РАН (Басевич В.Я., Беляев А. А., Фролов С.М., Шамшин И.О. и др.) по исследованию влияния добавок углеводородов на горение и переход горения в детонацию в водородно-воздушных смесях.
2. Необходимо привести оценки погрешности калибровки масс-спектрометра по концентрациям Н и ОН на основе принципа равновесия по трем реакциям и измерениям температуры.
3. Проводились ли оценки равномерности смешения ингибитора с воздухом в области чашечной горелки при проведении экспериментов?
4. Непонятно, можно ли использовать скорректированные скорости реакций детального кинетического механизма на более широкий диапазон начальных составов, давлений и температур горючих смесей, чем диапазон условий проведенных экспериментов?
5. Чем все же объясняется снижение эффективности действия фосфорсодержащих ингибиторов по сравнению с бромсодержащим составом с 7 раз до 10-12% при переходе от ламинарных к турбулентным пламёнам?
6. При исследовании влияния добавок на горение микроструй водорода следует рассматривать не только абсолютные, но и приведенные к локальной скорости звука значения скорости отрыва пламени. Отрыв пламени может быть связан не только с химическими процессами, но и с газодинамической структурой течения в области форсунки, определяемой в том числе локальным числом Маха в струе топлива.
7. Несмотря на практическую значимость, не совсем понятны результаты, приведенные в седьмой главе в контексте всей диссертации. В ней рассматривается воздействие растворов калийсодержащих ингибиторов горения, тогда как основной объем диссертации посвящен фосфор-, железо- и бромсодержащим

составам ингибиторов горения. Почему для натуральных испытаний выбран именно такой состав пламегасителя?

8. Почему на рисунке 149 диссертации (рисунок 26 автореферата) приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных только до концентраций ТМФ ниже $\sim 0,1\%$, тогда как имеются экспериментальные данные до более высоких концентраций ТМФ ($\sim 0,5\%$)?

Приведенные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Все результаты получены при комплексном подходе, включающем расчетные, теоретические и экспериментальные работы. Основные результаты, отмеченные в диссертации, доложены на научных международных и российских конференциях, опубликованы в ведущих рецензируемых журналах. Шмаковым А.Г. решена научная проблема, имеющая важное политическое, социально-экономическое, и хозяйственное значение, изложены новые научно-обоснованные технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны. Диссертационная работа Шмакова А.Г. по своим целям задачам, содержанию, методике исследования и научной новизне соответствует паспорту специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Автореферат адекватно и достаточно полно отражает содержание диссертации.

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
Иванов Владислав Сергеевич
доктор физико-математических наук
специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества
ведущий научный сотрудник лаборатории детонации



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)
119991, г. Москва, ул. Косыгина 4.
Тел. +7 (495) 939 72 51,
Электронная почта: ivanov.vls@gmail.com
10.12.2021

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

Подпись Иванова В.С. заверяю
Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН
к.ф.-м.н.
10.12.2021



М.Н. Ларичев