

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Шмакова Андрея Геннадьевича «Механизм и кинетика химических процессов в пламенах с добавками химически активных ингибиторов и пламегасителей»,

представленную к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Актуальность темы диссертационной работы

Проблема пожарной опасности многих современных технологий, а также всех объектов промышленного и социального назначения с каждым годом становится все более острой, несмотря на ежегодные ужесточения требований уже на стадии проектирования зданий, сооружений и при проведении опытно-конструкторских работ по созданию новых технологий. Статистика большинства развитых государств иллюстрирует не только общий рост числа пожаров, но также рост материального ущерба и числа жертв. Во многом эти тяжелые последствия пожаров являются следствием все более сложных архитектурных решений при строительстве зданий и сооружений, а также ростом объемов использования при строительстве и отделке помещений полимерных и композиционных материалов.

Для борьбы с пожарами и возгораниями в дополнение к традиционному средству тушения – воде разрабатывают различного рода специальные составы, ускоряющие процесс подавления горения. Механизмы воздействия этих составов на процесс горения (на пламя) существенно отличается от механизма влияния воды. Последняя подавляет газофазное горение материалов и веществ вследствие снижения температуры пламени (теплота поглощается за счет высокой теплоемкости воды и большой теплоты ее испарения), а также в результате существенного снижения концентраций горючих газов и окислителя (воздуха) в зоне горения вследствие вытеснения последних парами воды. Кроме этого вода, попадающая в зону пиролиза, снижает температуру в этой зоне, что приводит к снижению скорости реакции пиролиза и, соответственно, притока горючих газов в зону горения. Механизмы же влияния специальных составов, используемых для подавления горения, существенно более сложны по сравнению с механизмами влияния воды. Последняя подавляет горение материалов и веществ в результате реализации трех вышеуказанных физических механизмов. Механизмы влияния специальных составов (которые называют, как правило, ингибиторами,

пламегасителями или флегматизаторами) на процесс горения можно обоснованно квалифицировать как химические, по технологии процессов подавления горения с использованием ингибиторов, пламегасителей или флегматизаторов до последнего времени подбираются эмпирическим, как правило, путем в результате перебора большого числа возможных вариантов. Соответственно, эффективность подбора технологий ингибирования горения такими (химическими) способами пока не очень высока. Есть объективная необходимость разработки теоретических основ этих процессов, которые можно в рассматриваемом случае квалифицировать как механизмы и кинетики химических реакций в пламенах со специальными добавками перспективных ингибиторов. В связи с вышеизложенным тема диссертации А.Г. Шмакова, целью которой является установление механизмов и кинетики химических реакций в пламенах газообразных горючих смесей с добавками химически активных фосфор- и металлосодержащих ингибиторов горения в широком диапазоне условий, безусловно актуальна.

Проводя анализ актуальности темы диссертационного исследования А.Г. Шмакова следует также отметить, что по своему содержанию она полностью соответствует приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации «Безопасность и противодействие терроризму» (утверждено указом Президента РФ № 899 от 07 июля 2011 года).

Общая характеристика диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка используемой литературы (включает 311 наименований). Рукопись содержит 371 страницу текста, 189 рисунков и 34 таблицы.

Автор диссертации во введении достаточно убедительно обосновывает актуальность проведенных им фундаментальных исследований, формулирует цель и задачи работы, выделяет новизну и практическую значимость, полученных им при выполнении диссертационного исследования результатов. Во введении также сформулированы основные выносимые на защиту положения.

Первая глава посвящена анализу литературы по достигнутым к настоящему времени результатам исследований различных химически активных ингибиторов горения и пламегасителей (в том числе классы фосфор-, галоген- и металлосодержащих соединений). Рассмотрены химико-кинетические механизмы превращения этих веществ в пламенах. Также проанализирована проблема поиска новых огнетушащих составов на основе

смеси химически активных ингибиторов с инертными разбавителями, в которых компоненты проявляют синергетический эффект.

Кроме анализа результатов исследований большой группы различных добавок веществ обсуждаются задачи обеспечения пожаро- и взрывобезопасности водорода, обусловленные широкими концентрационными пределами воспламенения водорода в смеси с воздухом, а также способностью водорода истекать с большой скоростью через микротрещины. Показано отсутствие документированных научных результатов исследований влияния добавок различных инертных и реагирующих газов (включая химически активные ингибиторы горения) при их введении в воздух или топливо на устойчивость горения высокоскоростных микроструй водорода.

Во второй главе приведено описание объектов исследований, экспериментальных установок, методик измерения основных характеристик исследовавшихся процессов. Приведены изучавшиеся экспериментально в качестве ингибиторов горения и компонентов огнетушащих смесей фосфор-, бром-, йод- и металлсодержащие соединения.

При анализе распределений температур и концентраций в пламенах предварительно перемешанных четырех смесей с добавками ингибиторов использовалась плоская горелка с системой подачи добавок жидких фосфорорганических соединений. Исследования структуры пламен проводились на автоматизированном масс-спектрометрическом комплексе с молекулярно-пучковым зондовым отбором пробы, в котором использовался квадрупольный масс-спектрометр МС-7302 с модернизированным ионным источником электронного удара с малым разбросом энергии электронов. Концентрация соединений в пламени рассчитывалась из соответствующих величин интенсивности пиков масс с помощью калибровочных коэффициентов, которые в случае стабильных газовых компонентов пламени определялись по составу исходной горючей смеси или путем прямой калибровки. В качестве реперного газа использовался аргон.

Температуры пламени измеряли микротермопарами с антикаталитическим покрытием. Эффект влияния добавок ингибиторов на концентрированные пределы распространения предварительно перемешанных горючих смесей метана с воздухом определяли с использованием горелки на противотоках по экстраполяции зависимости градиента скорости потока газов при погасании пламени от коэффициента избытка топлива в горючей смеси к нулевому значению градиента скорости. Нормальные скорости распространения пламен предварительно перемешанных смесей с добавками

ингибиторов измерялись с использованием горелки Маха-Хебра и по балансу теплового потока на поверхности плоской горелки. Оценивались относительные погрешности измерения нормальной скорости распределения пламени.

Эффективность пламегасящих композиций на основе фосфорорганических соединений оценивалась двумя методами. Изучение влияния добавок ингибиторов на условия отрыва пламени микроструй водорода в воздухе проводилось на микрогорелке с регистрацией структуры пламени теневым методом (использовался прибор Тёплера), а также по результатам микрозондового отбора пробы и масс-спектрометрического анализа состава газообразных продуктов.

В третьей (самой большой по объему) главе приведены результаты экспериментальных исследований и численного моделирования характеристик химической и тепловой структуры пламен трех смесей горючего с окислителем и инертной компонентой, в которые вводились специальные добавки. В этой же главе приведены результаты изучения влияния группы исследовавшихся добавок на скорость распространения пламен четырех достаточно представительных горючих смесей.

Установлено, что в пламенах смесей водорода, кислорода и азота богатого, бедного и околостехиометрического составов без добавки безопасного имитатора отравляющих веществ, результаты измерений концентраций стабильных соединений (кислород, водород, вода), атомов водорода, радикалов ОН с удовлетворительными отклонениями описываются всеми тремя использовавшимися в диссертации химико-кинетическими моделями окисления водорода и углеводородов. Тестирование и анализ модернизированного в диссертации механизма превращения триметилфосфата проведено по результатам измерений концентраций четырех стабильных соединений (O_2 , H_2 , H_2O , триметилфосфат), атомов и радикалов ОН, а также концентраций основных продуктов деструкции триметилфосфата – НОРО и РО в пламени богатой смеси водорода с воздухом с добавкой 0,04% триметилфосфата.

Сравнение результатов численного моделирования структуры пламени в рамках модернизированного механизма с экспериментальными данными показало их удовлетворительное соответствие. Установлено, что уточнение констант скоростей трех основных реакций взаимодействия триметилфосфата с компонентами горючей смеси – первичными продуктами его превращения обеспечивает возможность хорошего соответствия результатов вычисления

скорости горения и характеристик структуры пламени смесей $H_2/O_2/N_2$ с добавкой ТМФ и экспериментальных данных.

По результатам численного анализа структуры пламени смеси $H_2/O_2/N_2$ с добавкой $Fe(CO)_5$ выявлены основные стадии превращения последнего и образования основных продуктов его распада. Дано объяснение высокой ингибирующей эффективности этого соединения.

Проведены экспериментальные исследования и численный анализ влияния состава горючей смеси на механизм превращения добавок фосфорорганических соединений в пламенах предварительно перемешанных смесей. Установлено влияние добавок триметилфосфата на концентрацию H и OH в бедном $CH_4/O_2/Ar$ пламени. В богатом пламени $CH_4/O_2/Ar$ добавка 0,22% триметилфосфата в 4-4,5 раза уменьшает концентрации H и OH в зоне конечных продуктов горения. Показано, что эффективность ингибирования этого фосфорсодержащего соединения в богатом пламени существенно выше чем в бедном. Результаты выполненных исследований дают основания для вывода о цепном разветвленном механизме горения метана и других исследованных углеводородов при атмосферном и повышенном давлениях, как это происходит в водородо-кислородных смесях.

Также по результатам экспериментов и численного анализа концентраций группы фосфорсодержащих соединений в пламенных бедных и богатых смесях $CH_4/O_2/Ar$ с добавкой 0,22% триметилфосфата установлено, что изменение стехиометрического состава горючей смеси кардинально влияет на соотношение концентраций различных фосфорсодержащих соединений в зоне конечных продуктов горения.

В этой же главе приводятся результаты экспериментов, выполненных с целью установления зависимостей скорости распространения пламени смесей $H_2/O_2/N_2$ с добавкой 0,04% триметилфосфата от коэффициента избытка горючего. Установлено, что реакции этого фосфорсодержащего соединения и его первичного продукта превращения играют заметную роль в уменьшении скорости горения при введении этой добавки.

Проведена модификация механизма распространения пламени смесей $H_2/O_2/N_2$ с добавкой триметилфосфата (оптимизация значений предэкспонентов констант скоростей этих реакций) и установлено, что проведенная модификация механизмов обеспечивает возможность более точного прогноза скоростей распространения пламени углеводородо- и водородокислородных смесей с добавками триметилфосфата в широком диапазоне коэффициентов избытка горючего.

Проведены эксперименты по определению зависимостей скоростей распространения пламени от состава метано-воздушной смеси с добавкой триметилфосфата. Также выполнен анализ (по результатам экспериментов) зависимости эффективности действия добавки триметилфосфата (0,06%) на скорость распространения пламени от коэффициента избытка топлива в смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Проведены эксперименты с целью определения влияния концентрации добавки различных фосфорорганических соединений на скорость распространения пламен. По результатам этих экспериментов обоснована возможность поиска эффективных смесевых пламегасителей на основе различных фосфорорганических соединений.

В дополнение к экспериментам с добавками фосфорорганических соединений выполнены исследования с соединениями щелочных металлов (аэрозоля 1,2% водного раствора желтой кровяной соли) и установлено, что эта добавка существенно уменьшает скорость распространения метано-воздушного пламени. Показано, что эффект добавки наиболее сильно проявляется в бедных смесях и значительно уменьшается при переходе от бедных к стехиометрическим и богатым смесям.

В этой же главе приведено описание разработанных и протестированных автором диссертации нескольких скелетных механизмов различной сложности для моделирования ингибирующего действия добавки триметилфосфата в водородо – воздушных и метано – воздушных пламенах.

Четвертая глава посвящена описанию результатов исследований влияния добавок фосфорорганических соединений 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 турбулентных пламен пропана. Получены распределения концентраций атомов водорода и радикалов OH в пламени на указанных противотоках с добавкой 0,2% триметилфосфата. Также зарегистрированы распределения концентраций группы соединений фосфора в диффузионном пламени на противотоках с добавкой 0,22% триметилфосфата. По результатам экспериментов и численного анализа установлено, что добавки триметилфосфата заметно уменьшают концентрационные пределы распространения пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$. Определены экспериментально и теоретически зависимости верхнего и нижнего пределов распространения

пламени в метано-воздушной смеси от концентрации добавки триметилфосфата. Также установлены экспериментально минимальные гасящие концентрации CO_2 от концентрации добавки пламегасителя при гашении диффузионного пламени н-гептана в воздухе. Выделенные наиболее перспективные ингибиторы – соединения калия и железа.

Пятая глава посвящена описанию результатов экспериментальных исследований структуры пламени микроструи водорода, истекающей из круглого металлического сопла с высокой скоростью. Установлено уменьшение скоростей потока смеси водорода с добавками группы инертных и реагирующих газов, при которых происходит отрыв пламени от среза микросопла. Показано, что наиболее значительное влияние добавок имеет место в случае введения большинства этих веществ в поток водорода. Информацией для основных выводов этой главы были результаты экспериментов по определению зависимостей объемных концентраций добавок нескольких газов в смеси с водородом (или воздухом) от скорости микроструи этой смеси в момент отрыва пламени от среза микросопла.

В шестой главе приведены результаты исследований, выполненных с целью выбора эффективных смесевых пламегасителей на основе химически активных ингибиторов и инертных разбавителей. Проведены испытания и установлены зависимости минимальной концентрации одного пламегасителя, обеспечивающей гашение, от концентрации другого компонента смеси. Установлен синергетический эффект воздействия двух химически активных ингибиторов, иллюстрирующий возможность получения трехкомпонентной смеси пламегасителей, обладающей максимальной эффективностью. Сделан вывод, что преимуществом предложенной тройной смеси является взаимная растворимость всех трех компонентов, что обеспечивает возможность применения на практике таких смесей в тех же средствах пожаротушения, в которых используется углекислый газ.

В седьмой главе приведены результаты натурных испытаний по тушению модельных очагов пожаров с помощью аэрозолей растворов калийсодержащих ингибиторов горения. Испытания показали, что при кратковременном воздействии аэрозольного облака, 30% раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на очаг низового лесного пожара, пламенное горение прекращалось и максимальная температура в зоне горения уменьшалась до 500°C . Также испытания показали, что в идентичных условиях для тушения модельного очага пожара класса 0,5А расход водного раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 1,8-1,9 раза меньше по сравнению с расходом обычной воды при тушении аэрозолем и в 30 раз

меньше нормативного расхода обычной воды (без добавок) при тушении из брандспойта.

В заключении приведены основные результаты выполненных автором диссертации исследований.

Общая методология и методика исследования

Методики исследований, использованные автором диссертации, включают в себя совокупность экспериментальных и теоретических подходов к изучению процессов горения газовых смесей с целью определения основных характеристик этих процессов (температурных полей, распределений концентраций основных значимых компонент, скоростей распространения пламени) и условий гашения пламен в результате использования специальных добавок на основе фосфорсодержащих и металлсодержащих соединений. Автор диссертации модернизировал использовавшиеся ранее в Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН экспериментальные методики применительно к решению задач своего диссертационного исследования. При разработке новых методик проведения эксперимента автор использовал современные представления о процессах горения, диффузии и теплопередачи применительно к горению газовых смесей. При планировании, организации, проведении экспериментальных исследований и обработке результатов автор достаточное внимание уделял анализу неопределенностей (или систематических и случайных погрешностей определения основных характеристик процесса по старой терминологии) результатов измерений. По результатам анализа и обобщения установленных при проведении фундаментальных экспериментальных исследований основных закономерностей исследовавшихся процессов А.Г. Шмаков сформулировал группу механизмов и гипотез о влиянии ингибирующих добавок на скорость распространения пламен при горении достаточно представительной группы газовых смесей с добавками нескольких ингибиторов. При этом все выводы и сформулированные положения автора соответствуют современным представлениям о горении газовых смесей и о механизмах влияния ингибиторов на этот процесс.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Достоверность полученных автором диссертации результатов и, соответственно, основных защищаемых положений и выводов определяется логической связанностью всех этапов исследований. Выполнен большой объем очень сложных по постановке, подготовке, проведению и обработки

результатов (по настоящему фундаментальных) экспериментальных исследований процессов горения газовых смесей с добавками фосфор- и металлсодержащих соединений. Для регистрации основных характеристик сложных по кинетике процессов использовались как хорошо апробированные методики и алгоритмы, так и разработанные автором диссертации. Эксперименты в идентичных условиях проводились несколько раз, чтобы обеспечить возможность анализа разброса экспериментальных данных. Все основные выводы сформулированы автором на основании детального анализа и последующего обобщения результатов выполненных им экспериментов. Результаты А.Г. Шмакова многократно апробировались на международных и всероссийских конференциях, что также является косвенным доказательством достоверности и обоснованности основных результатов и выводов, представленных в диссертации А.Г. Шмакова.

Научная новизна полученных результатов.

А.Г. Шмаковым получена большая группа результатов, соответствующих критерию научной новизны. Последнее подтверждается публикациями статей автора диссертации в ведущих международных журналах, журналах РАН, а также входящих в список изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации материалов кандидатских и докторских диссертаций. По мнению оппонента, наиболее значимыми из них являются следующие.

1. Экспериментальные данные по структуре и скорости распространения водородо-воздушных и углеводородо-воздушных пламен, формирующихся при горении соответствующих смесей с добавками триметилфосфата.

2. Проведено системное уточнение известного химико-кинетического механизма ингибирования горения газовых смесей добавками фосфорсодержащих соединений.

3. Установлено влияние состава водородо-воздушных и углеводородо-воздушных горючих смесей на эффективность ингибирования при введении добавок фосфорорганических соединений.

4. Обосновано по результатам экспериментальных исследований и численного анализа влияние добавок калийсодержащих соединений на скорость и условия гашения водородо-воздушных и углеводородо-воздушных пламен при введении в предварительно перемешанные горючие смеси калийных соединений в виде аэрозоля.

5. Разработаны скелетные химико-кинетические механизмы ингибирования водородо-воздушных и углеводородо-воздушных пламен добавками фосфорсодержащих соединений.

6. По результатам экспериментальных исследований выделены наиболее эффективные пламегасители на основе фосфорорганических соединений, а также эффективные синергетические смеси фосфорорганических соединений с йодсодержащими соединениями и инертными разбавителями. Эффективность гашения пламен последними более высокая по сравнению со штатными пламегасителями.

7. По результатам экспериментальных исследований горения высокоскоростных струй водорода, истекающих в воздух из микросопел, зарегистрировано новое явление – существование двухзонной структуры такого пламени в определенном диапазоне размеров микросопел.

8. Установлено влияние добавок инертных и реагирующих газов в водород или воздух на режимы устойчивого горения микроструй водорода.

Практическая значимость

По мнению оппонента, диссертационное исследование А.Г. Шмакова при всей его фундаментальности имеет значимое практическое значение, что подтверждается патентами на состав для пожаротушения, способ тушения пожара и огнетушащий порошок. Предложенные и запатентованные технические и технологические решения разработаны по результатам анализа и обобщения большого объема полученных автором диссертации экспериментальных данных.

Замечания по диссертации

1. В Таблице 3 (стр. 57) в списке исследованных ингибиторов приведена желтая кровяная соль - $K_4[Fe(CN)_6]$, а в Главе 7 представлены также результаты экспериментов и для красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. В Таблице 3 следовало бы указать также и это соединение.

2. При разработке методики и установки для исследования пламен на встречных потоках для оценки времени, необходимого для полного испарения капель аэрозоля, использовалась формула (2.1) (стр. 61), при выводе которой не учитывались два основных фактора, определяющих скорость испарения – градиент концентраций паров и температура поверхности капли. В тексте второго раздела рукописи нет обоснования правомерности использования формулы (2.1) в условиях испарения капель аэрозоля.

3. В Таблице 4 (стр. 67) в списке измеряемых в пламенах веществ приведены соединения, характерные для пламен водорода и углеводородов с добавками ФОС, однако в этом перечне отсутствуют железосодержащие

вещества, идентифицированные в водород-кислородных пламенах с добавкой пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, их также следовало бы привести в указанной таблице.

4. При описании методики отбора проб из пламени (стр.68) автор не оценивает уровень температур на выходе из зонда, хотя достаточно очевидно, что при охлаждении пробы будет, скорее всего, изменяться ее состав и, соответственно, концентрации конкретных компонент пробы. Трудно сделать вывод, насколько значимы эти изменения.

5. При измерениях температур пламени использовались микротермопары с диаметром спая немногим более 50 мкм. Это очень хорошие («быстрореагирующие») термопары. Но в разделе 2.6 нет оценок систематических и случайных погрешностей измерения температур пламени такими термопарами.

6. Приведенные на рис. 57 (стр.154) определенные экспериментально и рассчитанные профили концентраций FeOH автор считает качественно согласующимися удовлетворительно. Но отклонения измеренных и вычисленных значений мольных долей в точках экстремумов отличаются в 1,5 – 6 раз. Такое несоответствие иллюстрирует, по крайней мере, несоответствие использовавшейся при расчетах модели реальному процессу. Так, например, в точке $x=0,5\text{мм}$ локальный теоретический минимум соответствует локальному экспериментальному максимуму.

7. Из рис. 153 (стр. 286) видно, что эффективность ФОС при гашении турбулентного пламени пропана всего в ~ 1.1 раза выше по сравнению с фреоном, в то время как при гашении ламинарного пламени в чашечной горелке эффективность этих ингибиторов отличается в ~ 2 раза. В чем причина уменьшения эффективности фосфорсодержащего пламегасителя при гашении турбулентного очага пламени?

8. В Главе 6 представлены экспериментальные результаты поиска смесевых пламегасителей, в которых инертные и химически активные компоненты проявляют синергизм и взаимно усиливают действие друг друга. Однако в диссертационной работе не обсуждается возможность теоретического поиска таких композиций на основе разработанных детальных механизмов ингибирования.

Сделанные замечания не снижают высокую в целом оценку значимости для науки и практики результатов, защищаемых положений и выводов, приведенных в диссертации А.Г. Шмакова.

Заключение о соответствии диссертации критериям.

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 ученой степени доктора химических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Кузнецов Гений Владимирович
доктор физико-математических наук
специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника
Профессор Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова
Инженерной школы энергетики ФГАОУ ВО НИ ТПУ

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования «Национальный
исследовательский Томский политехнический университет»
634050, г. Томск, пр. Ленина, д.30, ФГАОУ ВО НИ ТПУ,
тел.: 8 (3822) 60-63-33, tpu@tpu.ru; <http://www.tpu.ru/>
E-mail: marisha@tpu.ru, kuznetsovgv@tpu.ru
тел.: 8(3822)60-62-48

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

30.12.2021 года

Кузнецов Г.В.

Подпись Г.В. Кузнецова удостоверяю
Ученый секретарь Национального
исследовательского Томского
политехнического университета



Кулинич Е. А.