

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Осиповой Ксении Николаевны «Кинетика и механизм химических реакций окисления и горения смесей аммиак/водород», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа К.Н. Осиповой посвящена исследованию влияния добавки водорода на кинетику окисления и горения аммиака. Работа содержит обширный экспериментальный материал по структуре пламени смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в диапазоне давлений 1-6 атм. Соискателем получены новые экспериментальные данные о ламинарной скорости распространения пламени в указанных условиях. С использованием пакета CHEMKIN был выполнен детальный анализ химических процессов.

Актуальность темы Аммиак (NH_3) считается привлекательным безуглеродным топливом с нулевыми выбросами углерода в процессе его сгорания. Аммиак рассматривается в качестве перспективного носитель водорода (H_2), который может хранить 17,8% H_2 по массе. В настоящее время хорошо отработаны технологии производства, инфраструктура транспортировки и хранения NH_3 , что усиливает возможности его применения в качестве потенциального топлива или носителя H_2 . Однако, известны и возможные проблемы при использовании NH_3 в качестве энергетического топлива. NH_3 имеет низкую скорость ламинарного пламени, высокую температуру самовоспламенения и узкий диапазон воспламеняемости, что является основными ограничениями для его практического применения. Выполненные К.Н. Осиповой исследования структуры пламени смесевое топлива NH_3/H_2 несомненно актуальны, они направлены на создание новых химико-кинетических моделей горения.

Практическая значимость работы заключается в получении базы новых экспериментальных данных по горению и окислению аммиака с добавкой водорода. В результате проведенного комплекса исследований получена уникальная информация о химических процессах, происходящих при горении и окислении смесей такого рода, предложены практические рекомендации, позволяющие эффективно организовать процессы горения, и, в частности, снизить содержание вредных выбросов в продуктах сгорания.

Текст диссертационной работы изложен на 125 страницах, содержит 72 рисунка и список литературы, включающий 100 наименований. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и приложения. Работа оформлена в соответствии с требованиями

ВАК. Диссертационная работа Осиповой К.Н. написана понятным научным языком, характеризуется логичностью и ясностью изложения.

Во введении автор кратко описывает современное состояние в выбранной области исследований, обосновывает актуальность работы, приводит цель и основные задачи работы, описывает научную новизну и практическую значимость результатов, формулирует научные положения, указывает свой личный вклад, апробацию работы и обоснование достоверности результатов.

Первая глава посвящена литературному обзору работ по теме диссертации. Проанализировано современное состояние по различным направлениям исследований теме диссертации. Отмечено, что начальное давление не оказывает существенного влияния на величину скорости распространения пламени, что отличает горение смесей аммиак/воздух от горения систем, где в качестве топлива берутся углеводороды. При добавлении водорода в смесь аммиака с воздухом конкуренция двух каналов превращения основных носителей цепных реакций, а именно реакции разветвления $H+O_2=O+OH$ и реакции обрыва цепи с участием третьего тела $H+O_2+M=HO_2+M$ играет важную роль при горении углеводородов. На основании обзора литературы обосновано может быть сделан вывод о том, что добавка водорода к аммиаку позволяет существенно увеличить скорость горения последнего и добиться тем самым приемлемого значения как для фундаментальных, так и для практических задач. Обзор литературы показал, что в настоящее время структура пламени системы $NH_3/H_2/O_2/Ar$ изучена слабо. Однако без таких данных анализ химико-кинетических механизмов горения не представляется достоверным.

Во второй главе описана методика исследований. В данной работе были использован комплекс экспериментальных установок. Для проведения измерений структуры пламен при давлениях 4 и 6 атм использовалась камера высокого давления. Для измерения величины ламинарной скорости горения пламен предварительно перемешанных смесей $NH_3/H_2/O_2/N_2$ в работе была использована горелка Махе-Хебра. В работе подробно проанализированы требования к организации исследований в изотермическом реактор струйного перемешивания. Большое внимание было уделено тестированию экспериментального комплекса. Проведенный комплекс метрологических измерений убедительно доказал, что реактор, изготовленный и используемый в данной работе можно рассматривать как изотермический реактор идеального перемешивания. Чтобы проверить и обосновать достоверность результатов, сравнив с известными литературными данными, соискателем было изучено окисление бедной смеси $C_2H_6/O_2/N_2$,

смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$. Соискатель продемонстрировала профессиональное владение навыками работы с масс-спектрометрическими системами, уникальными термодинамическими средствами диагностики тепловой структуры пламени.

Для детального анализа химических процессов, происходящих при горении и окислении топлив, в работе был использован программный пакет CHEMKIN, дополненных подпрограммами PREMIX и PSR. Для численного моделирования окисления смесей аммиака с водородом и кислородом в изотермическом реакторе струйного перемешивания, а также скорости и структуры пламен этих смесей, были использованы восемь современных детальных химико-кинетических механизмов, взятых соискателем из литературы.

Третья глава посвящена полученным результатам и их обсуждению. Автор представила большое количество полученных в экспериментах распределений мольных долей соединений, образующихся при окислении смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в изотермическом реакторе струйного перемешивания. Полученные профили сравниваются с результатами численного моделирования. В частности показано, что для смеси аммиак/водород и для чистого аммиака добавка водорода приводит к снижению температуры начала интенсивного окисления аммиака. В смеси аммиак/водород концентрации продуктов окисления при максимальной температуре реактора (1300 К) оказываются гораздо ближе к термодинамически равновесным значениям, чем в случае чистого аммиака.

Получены данные о влиянии коэффициента избытка топлива в смесях $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$. Показано, что изменение коэффициента избытка топлива не приводит к заметному сдвигу температуры начала образования радикалов Н, О и ОН. Радикал ОН начинает образовываться несколько раньше в бедных условиях, чем в стехиометрических и богатых.

В 3 главе приведены экспериментальные данные о зависимости ламинарной скорости горения аммиачно-водородных пламен от величины коэффициента избытка топлива, $\text{N}_2/\text{O}_2=7/3$, $\text{NH}_3/\text{H}_2=7/3$, $T_0=368\text{K}$, $p=1$ атм. Полученные результаты показали, что из 8-ми современных химико-кинетических моделей наилучшее согласие с полученными экспериментальными данными обеспечивает Модель 4.

В результате численного моделирования скорости горения пламен смесей аммиак/водород/воздух с различным соотношением NH_3/H_2 соискатель показала, что приемлемая скорость горения таких пламен достигается при соотношении $\text{NH}_3/\text{H}_2 \approx 50/50$

для бедной смеси и $\approx 55/45$ для стехиометрической и богатой смесей. Показано, что в зоне конечных продуктов горения основными азотсодержащими соединениями являются N_2 и NO , а концентрация N_2O и других NO_x незначительна. Переход к слегка богатым условиям, а также повышение давления позволяют снизить концентрацию NO в зоне конечных продуктов горения. Были получены новые экспериментальные данные по структуре пламен $NH_3/H_2/O_2/Ar$ при давлениях 4 и 6 атм. Было установлено, что переход к богатым условиям ($\varphi=1.2$) приводит к снижению концентрации NO в зоне конечных продуктов, а также пиковой концентрации NO и N_2O в зоне основных химических превращений. Повышение давления от 1 атм до 6 атм также приводит к снижению концентрации NO в зоне конечных продуктов горения.

В заключении представлены основные результаты и выводы диссертационной работы.

К.Н. Осиповой получен ряд **новых научных результатов**:

-Получены экспериментальные данные по структуре пламен смесей $NH_3/H_2/O_2/Ar$ различного стехиометрического состава и $NH_3/O_2/Ar$, а также по скорости распространения пламен смесей $NH_3/H_2/O_2/N_2$ в диапазоне коэффициентов избытка топлива $\varphi=0.7-1.5$ при атмосферном давлении и при повышенном давлении.

-Впервые показано, что добавка 30% водорода к аммиаку приводит к снижению температуры начала окисления последнего на 250 К. Причина данного эффекта заключается в том, что добавляемый водород является дополнительным источником радикалов, принимающих участие в реакциях расходования аммиака.

-Установлено, что в целях снижения концентрации NO и N_2O , которые образуются при горении аммиака, наиболее эффективными являются богатые смеси. Повышение давления также приводит к уменьшению концентрации этих веществ.

-Результаты работы достаточно широко представлены и обсуждены на международных и отечественных научных конференциях и опубликованы в рейтинговых журналах международных и отечественных научных журналах. Работа имеет несомненное практическое значение.

По содержанию диссертации имеются следующие **замечания**:

1. Формула 2.6 дает среднее значение скорости распространения ламинарного фронта горения. В вершине пламени и области стабилизации (на кромке горелки) $S_L \neq \text{Const}$, т.к. на кромке имеются потери тепла, а в вершине искривление фронта горения

сопоставимо с его толщиной (Маркштейн 1957 г.). Оценивали ли Вы влияние этих факторов на достоверность Ваших результатов?

2. Как устроен смеситель топлива с окислителем в горелке рис.6? Если при точности поддержания расхода в 2%, а положение пламени колеблется на 10%, то, следовательно, смесь плохо перемешана. Или этому есть другое объяснение? И почему вместо профиля Витошинского используется обычное коническое сужение?

3. При анализе Рис.17 отмечается, что быстрое взаимопревращение радикалов Н, О и ОН, происходит в реакциях разветвления и продолжения цепи. Какова роль цепных реакций в механизме воспламенения и горения $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$?

4. Численное моделирование позволило автору сопоставить различные кинетические модели. Модели (1)...(8) были адаптированы к конкретным условиям. Не вполне понятно, что было условием выбора модели (4). Нет чётких критериев. Например, на рис.22 модель (2) единственная позволяет получить физически корректную зависимость хотя бы качественно.

5. Известно, что замена модуля теплофизических свойств в пакете CHEMKIN на корректные данные из других баз данных может приводить к изменению результатов расчётов. Была ли в вашей работе соответствующая проверка?

По оформлению диссертации замечаний практически нет. Количество ошибок минимально. Отмеченные недостатки и замечания **не влияют** на общую **положительную оценку** работы и не снижают её высокого научного уровня. Считаю, что диссертация Осиповой К.Н. представляет собой завершённое научно-квалификационное исследование, проведенное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Надежность и **достоверность** научных положений и выводов работы, **их обоснованность** обеспечивается квалифицированным подходом к подготовке экспериментов, выбором адекватных экспериментальных методик, тщательным анализом полученных данных, а также высоким уровнем обсуждения экспериментальных результатов. Научные публикации автора и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

Считаю, что по своей актуальности, научной новизне, объёму и практической значимости диссертационная работа «Кинетика и механизм химических реакций окисления и горения смесей аммиак/водород» **полностью соответствует требованиям**, предъявляемым к кандидатским 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 действующей

редакции), а ее автор, Осипова Ксения Николаевна, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Лукашов Владимир Владимирович

кандидат технических наук

специальность 01.04.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника

ведущий научный сотрудник лаборатории физических основ

энергетических технологий

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения

Российской академии наук (ИТ СО РАН)

630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.1.

Тел. 8(913) 395 45 03,

Электронная почта: luka@itp.nsc.ru

02.05.2023

Согласен на включение моих персональных данных в документы,

связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Лукашова В.В. заверяю

Ученый секретарь ИТ СО РАН

к.ф.-м.н.

02.05.2023



М.С. Макаров