

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

Диссертация К.Н. Осиповой К.Н. посвящена экспериментальному исследованию кинетики процессов окисления и горения смесей аммиака с добавками водорода. Актуальность этой проблемы определяется тем, что в связи с катастрофическим увеличением выбросов продуктов горения загрязняющих атмосферу и усиливающих парниковый эффект, таких как диоксид углерода, полиароматические углеводороды и твердые частицы сажи, во всем мире ведется активный поиск безуглеродных типов топлива.

При этом в качестве альтернативных источников энергии активно рассматривается водород и аммиак. Наиболее очевидный, на первый взгляд, вариант альтернативного источника – чистый водород. Однако, на данном этапе развития технологий, экономика водородной энергетики сталкивается с рядом ограничений. В первую очередь, это нерешенные вопросы безопасности, а также отсутствие инфраструктуры его производства, хранения и транспортировки в необходимых объемах. Поэтому, на сегодняшний день, аммиак, как полностью безуглеродное топливо, выглядит одним из самых предпочтительных и универсальных соединений для получения энергии. Однако, есть и технические трудности его использования, связанные в первую очередь со сжиганием чистого аммиака, медленной скоростью его горения, сложностью воспламенения (октановое число около 130) и выбросами оксидов NO_x . В связи со сказанным, как минимум на ближайшее будущее, лучшим вариантом видится использование не чистого аммиака, а его смесей, например, с водородом. При этом потенциальное внедрение топлив на основе смесей аммиака с водородом требует детального понимания процессов горения и окисления таких смесей. Поэтому данная работа представляет интерес как с практической, так и с фундаментальной точек зрения.

В диссертации представлены как экспериментальные данные по окислению и горению смесей аммиака с добавкой водорода, так и данные численного моделирования. Основные результаты и выводы работы строятся на основе сопоставления экспериментальных и численных данных. Нужно отметить, что автором получен большой набор новых экспериментальных данных при помощи трех различных экспериментальных установок. В том числе, в рамках настоящей работы была сконструирована установка,

позволяющая изучать процессы низкотемпературного окисления. Также в работе содержится большой объем расчетных данных, полученных для исследуемых систем при помощи 8-ми наиболее современных детальных химико-кинетических механизмов. Автором работы был проведен анализ влияния добавки водорода и соотношения топливо/окислитель на процессы окисления аммиака, протекающие при низких температурах, а также анализ влияния величины давления и стехиометрического коэффициента на образование оксидов азота. На основе анализа путей образования оксидов азота были определены реакции, ответственные за расхождения экспериментальных и расчетных профилей концентраций данных соединений. Важно отметить, что на основе численных расчетов было определено оптимальное соотношение аммиак/водород, позволяющее добиться приемлемой для практических применений скорости горения таких смесей с воздухом.

Обоснованность и достоверность результатов, представленных в настоящей работе, обеспечивается применением различных методов диагностики, использованных в экспериментах, тщательным анализом погрешностей и хорошей воспроизводимостью полученных данных, и их согласием с имеющимися в литературе; использованием современных методов для проведения численных расчетов. О достоверности представленных в работе данных также свидетельствуют публикации в высокорейтинговых журналах и их представление и обсуждение на российской и международных научных конференциях.

Следует отметить, что разработка детальных химико-кинетических механизмов окисления и горения топлив невозможна без надежных экспериментальных данных. В настоящей работе представлены абсолютно новые данные, полученные в результате измерений структуры пламен смесей аммиака с водородом при атмосферном и повышенных давлениях. Кроме того, получены данные по окисления смесей аммиака с водородом в реакторе струйного перемешивания. Таких данных в литературе очень мало, а набор полученных профилей концентраций соединений крайне ограничен, поэтому полученные автором данные существенно расширяют научную информацию по этому вопросу. Таким образом, результаты, представленные в диссертационной работе К.Н. Осиповой, представляют базу новых экспериментальных данных, позволяющих добиться существенных успехов в разработке химико-кинетических механизмов, описывающих окисление и горение как горючих систем на основе аммиака, так и других видов топлива.

По результатам работы автором опубликовано 4 статьи в высокорейтинговых журналах и журналах из перечня ВАК.

Диссертационная работа изложена на 125 страницах, содержит 72 рисунка и 7 таблиц. Работа состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы из 100 наименований, и приложения.

Во введении подробно обосновывается актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, приведены положения, выносимые на защиту, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также вклад соискателя.

В первой главе представлен обзор работ, посвященных как экспериментальному изучению процессов окисления и горения аммиака, так и разработке детальных химико-кинетических механизмов. Отмечается, что в основном в опубликованных работах проводились измерения скорости распространения пламен смесей на основе аммиака, в то время как работ, в которых изучалась структура пламен таких смесей, а также их окисление в реакторе струйного перемешивания, крайне недостаточно.

Вторая глава содержит описание экспериментальных и численных методов, использованных автором работы. В работе были использованы три различные экспериментальные установки. При помощи установки с изотермическим реактором струйного перемешивания изучалось окисление смесей аммиака с водородом в условиях низких температур (800-1300К). Скорость распространения пламен топливных смесей аммиак/водород была измерена при помощи горелки Махе-Хебра. Для измерения химической структуры пламен использовалась плоская горелка атмосферного и повышенного давления в сочетании с молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установкой с мягкой ионизацией электронным ударом и измерениями профилей температуры пламени при помощи тонких термопар. Для проведения экспериментов по измерению структуры пламен при давлениях, выше атмосферного, использовалась камера высокого давления. Также во второй главе приводится описание кинетических моделей и химико-кинетических механизмов окисления аммиака, использованных в работе для численного моделирования.

В третьей главе приводятся результаты экспериментальных измерений и численных расчетов. Данные по составу реагирующих смесей, полученные с помощью квадрупольного масс-спектрометра при окислении смесей аммиака с добавкой водорода в изотермическом реакторе струйного перемешивания показали, что эффект добавки водорода оказывается гораздо более сильно выраженным, чем влияние изменения коэффициента избытка топлива. Сравнение экспериментальных и численных данных позволило выбрать механизмы, наилучшим образом описывающие изменение концентрации веществ в зависимости от температуры реактора. Результаты измерения

скорости распространения пламен смесей аммиака с добавкой водорода, а также численных расчетов также позволили выбрать химико-кинетические механизмы, обладающие наилучшей предсказательной способностью. Кроме того, был проведен анализ коэффициентов чувствительности скорости распространения пламен к константам скоростей реакций. Результаты сопоставления экспериментальных и расчетных данных по структуре пламен аммиака с добавкой водорода при атмосферном и повышенных давлениях показали, что наибольшие расхождения наблюдаются для оксидов азота – NO, N₂O и NO₂. Показано, что в целях снижения концентрации этих веществ наиболее эффективными оказываются богатые топливом смеси и условия высоких давлений. Автором были проанализированы пути образования оксидов азота. На основе тестовых расчетов был сделан вывод о том, что блок реакций с участием этих веществ нуждается в дополнительном уточнении. На основе расчетных данных было определено оптимальное соотношение аммиак/водород, которое позволяет добиться приемлемой для практических целей скорости горения таких пламен. Результаты, представленные в третьей главе, свидетельствуют о несомненной новизне и оригинальности настоящей работы.

Работа Осиповой К.Н. выполнена на высоком уровне, написана ясным научным языком, обладает целостностью и понятной логикой изложения. Тем не менее, по содержанию диссертации можно сделать некоторые незначительные замечания:

- 1) В работе не указано, проводилась ли проверка анализируемых кинетических механизмов не только по результатам измерений скорости горения, профилям концентрации в стабилизированных на горелки пламенах, состава продуктов окисления в изотермическом реакторе струйного перемешивания, но и в условиях, ударных труб, где также имеется ряд надежных данных по кинетике воспламенения аммиачно-водородных смесей
- 2) В работе исследуются пламена смесей, разбавленных аргоном. Однако процессы горения в реальных устройствах происходят в присутствии воздуха. В работе не проанализировано каким образом влияет газ-разбавитель, можно ли ожидать каких-то изменений основных результатов работы в случае замены аргона на азот?
- 3) В работе основное внимание уделяется анализу влияния изменения констант скоростей реакций на результаты моделирования химической структуры пламени и не приводится анализ влияния коэффициентов переноса на эти данные.

Указанные замечания не умаляют ценности диссертационного исследования, не снижают его актуальности и научной значимости и не влияют на высокую оценку работы Осиповой К.Н.

Считаю, что 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, несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Еремин Александр Викторович

доктор физико-математических наук, профессор

специальность 01.04.08 - физика плазмы

заведующий лабораторией №19. – неравновесных процессов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Объединенный институт высоких температур

Российской академии наук (ОИВТ РАН)

125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13, 2.

Тел. 8(495) 483 23 14,

Электронная почта: egemin@ihed.ras.ru

18.04.2023

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

Подпись и контактные данные Еремина А.В. удостоверяю

Заместитель директора по научной работе ОИВТ РАН

д.ф.-м.н.

18.04.2023

Андрей Владимирович Гавриков

