

УТВЕРЖДАЮ

директор Федерального государственного
учреждения «Федеральный научный
центр Научно-исследовательский
институт системных исследований
Российской академии наук»,
доктор технических наук


С.Е. Власов

«12» января 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного учреждения «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук» на диссертационную работу Шмакова Андрея Геннадьевича «МЕХАНИЗМЫ 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

Реакции горения газов лежат в основе стратегически важных процессов практически во всех областях деятельности человека, прежде всего в энергетике, в различных областях техники, в энергетических и силовых установках. Этим определяется повышенный интерес исследователей и инженеров к закономерностям горения и к методам управления этими процессами. Горением газов сопровождаются также явления аварийного характера: пожары и взрывы, проблема борьбы с которыми является важной стратегической задачей. Поскольку в основе горения лежат химические процессы, то наиболее эффективными в любых его режимах являются химические средства. Из сказанного выше очевидно, что тема диссертационной работы А. Г. Шмакова, посвященной исследованию

механизма и кинетических закономерностей реакций в пламенах в присутствии химически активных примесей: фосфорсодержащих и металлоорганических соединений, относится к весьма актуальной научной и научно-технической проблеме. Также актуальна связанная с этой проблемой задача разработки новых средств борьбы с возгораниями.

В сформулированной автором цели указывается установление механизма и кинетики химических реакций в пламенах газообразных горючих смесей с добавками фосфор- и металлсодержащих ингибиторов горения в широком диапазоне условий. В действительности же в работе разработан также большой комплекс современных прецизионных методов исследования процессов горения. Задача выяснения особенностей влияния фосфор- и металлсодержащих ингибиторов на возгорание, на скорость и критические условия распространения пламени поставлена впервые в настоящей работе. Приоритетными являются также основные результаты исследования и разработок. Практически все результаты, вошедшие в диссертацию, были обсуждены на международных научных форумах, опубликованы в центральной научной печати, заслужили признание в области горения.

Первая глава посвящена обзору литературы, где приводятся литературные данные о некоторых ингибиторах, используемых для подавления горения. Последовательно рассматривается влияние фосфорорганических и металлоорганических (пентакарбонил железа) соединений, антипиренов, аэрозолей на горение. Особое внимание уделено фосфорорганическим соединениям. Вкратце описываются предлагаемые в литературе механизмы влияния присадок на горение. В конце некоторых параграфов сформулированы выводы о состоянии рассматриваемого вопроса.

Обзор свидетельствует о хорошем знакомстве автора с проблемами и с современными методами исследования. Автор отмечает, что рассмотрение известных результатов численного моделирования процессов в пламенах с добавками фосфор- и металлсодержащих веществ указывает на

недостаточную точность предсказаний важных параметров процессов горения, таких как скорость распространения пламени, концентрационные пределы распространения, условия гашения, с помощью существующих химико-кинетических моделей в широком диапазоне условий. Поэтому им была поставлена задача уточнения механизмов и констант скорости. Вместе с тем, следует заметить отсутствие нужной критичности в адрес работ по моделированию процессов. Например, в параграфе 1.7 для обоснования необходимости редуцирования реакционных механизмов автор справедливо отмечает, что реакционные схемы горения соединений даже с 8 атомами углерода содержат много сотен реакций, сопровождающихся к тому же фазообразованием. Однако, параграф начинается с утверждения, будто современные методы компьютерного моделирования позволяют предсказывать динамику возникновения, распространения и гашения пожаров, включая процессы воздействия пламегасителей с очагом пожара. Это утверждение противоречит тому, что результаты широко проводимого моделирования таких процессов без знания констант скоростей реакций атомов и радикалов и, в том числе, реакций гетерогенного обрыва цепей фактически не достоверны. В целом же обзор весьма информативен.

В главе 2, посвященной использованным в настоящей работе методикам исследования, описываются проведенные автором разработки и усовершенствования методов, процедуры исследования процессов горения. Значительная часть разработок в описанном богатом арсенале методов исследования процессов горения при наличии и в отсутствии ингибиторов осуществлена самим автором диссертации и при его активном участии. Использование этих методов позволило автору получить те новые результаты, которые можно получить при достигнутом уровне экспериментальной техники. Поскольку методы и методики описываются вместе с результатами измерений в следующих пяти главах, то здесь целесообразно ограничиться перечислением некоторых описанных в настоящей главе лишь для иллюстрации диапазона разнообразий методов.

Этот диапазон охватывает от метода плоской горелки и системы подачи добавок жидких фосфорорганических соединений (ФОС), установки для исследования пламени на встречных потоках, до метода зондовой масс-спектрометрии. Чтение диссертации и статей автора показывает, что все эти тщательно отработанные автором методы и методики использованы им весьма продуктивно.

В этой главе приведены также необходимые сведения об использованных расчетных уравнениях, о термических характеристиках веществ, о константах скорости реакций, потенциалах ионизации и энергии ионизирующих электронов для измеряемых в пламени веществ. Эта глава в хорошем согласии с предыдущей демонстрирует тщательность исполнения и вместе с тем широту охвата исследуемых характеристик и методов исследований.

К этому разделу диссертации можно заметить лишь то, что традиционный способ характеристики эффективности ингибитора по его концентрации на мысе полуострова воспламенения не является однозначным показателем. Например, около нижнего концентрационного предела эффективность ингибирования может оказаться значительно меньше, чем на мысе, где концентрация горючего больше. Кроме того, относительная эффективность разных ингибиторов зависит также от химических свойств горючей смеси и может сильно изменяться при переходе от одной горючей смеси к другой. Относительные эффективности ингибиторов могут быть разными даже при подавлении горения разных начальных составов (разных соотношениях начальных концентраций данного горючего вещества и воздуха).

В главе 3 приведены результаты изучения структуры племён смесей $H_2/O_2/N_2$ стабилизированных на плоской горелке при давлении 1 атм. в условиях, близких к адиабатическим. Измерение химической структуры племён (зависимость концентрации веществ в пламени от расстояния до поверхности горелки) проводилось с помощью автоматизированного масс-

спектрометрического комплекса с молекулярно-пучковой системой отбора пробы. Основу этого комплекса составляет квадрупольный масс-спектрометр MS-7302, оснащенный модернизированным ионным источником с мягкой ионизацией электронным ударом. Значимость результатов определяется не только самым современным уровнем методики, но также тщательностью исполнения, в том числе калибровкой масс-спектрометра при определении концентраций атомов Н и радикалов ОН.

К сожалению, автор не уделил должного внимания объяснению значимости этой части своих результатов. Поэтому в данном отзыве уместно сказать, почему эти результаты имеют принципиальное значение для теории горения. Профили концентраций исходных реагентов и температуры на рисунках, например, 42, 44, 48 и 50 показывают, что несмотря на то, что составы горючих смесей, значительно отличаются от стехиометрии, и горение протекает относительно медленно, эффективная толщина пламени меньше 0,1 см. Измеренная же скорость пробега пламени достигает одного 100 см/с. Это значит, что характеристическое время реакции в волне дефлаграции, равное отношению толщины пламени к его скорости, составляет тысячную долю секунды. Поскольку при этом температура составляет лишь 1200К (например, рис. 41) и, значит, эффективная величина константы скорости лимитирующей стадии близка к 10^{-13} молек⁻¹см³с, то очевидно, что такие большие скорости реакций возможны только при крайне высоких концентрациях атомарного водорода, достигающих нескольких процентов от Н₂ в пламени, что подтверждается результатами измерений (рис. 44). Такие высокие концентрации атомов Н создаются не диссоциацией водорода, энергия активации которой 104 ккал/моль, а по цепному механизму, в котором максимальный энергетический барьер равен лишь 16,7 ккал/моль. Таким образом, пламя даже таких бедных горючим смесей распространяется лишь благодаря образованию очень высоких концентраций свободных атомов и радикалов. Значимость этих результатов определяется не только тем, что в них раскрывается определяющая роль больших

концентраций атомов и радикалов в распространении пламени, но также тем, что цепной механизм создает концентрации активных частиц, на несколько порядков выше термодинамически равновесных значений, чем и обеспечивает большие скорости горения.

Значимость результатов настоящей работы наглядно видна также при сравнении с распространенным численным моделированием, которое не всегда полностью раскрывает сущность процессов горения. Кроме того, полученные автором результаты численного моделирования можно считать достаточно точными, поскольку при постановке экспериментов максимально исключалась возможность влияния гетерогенных реакций, их роль в горении и в образовании градиентов была минимизирована. В настоящей же диссертации для изучения диффузионных пламен и определения концентрационных пределов используются встречные потоки, и реакций на стенках не оказывают существенного влияния. Вместе с тем следует заметить, что поскольку градиенты создаются при смешении потоков, то следовало объяснить, как учитывается неоднородность концентраций в зоне реакции.

В этой же главе приводятся ценные данные для теории и практики, относящиеся к влиянию ингибиторов на структуру и на скорость пламени не только водорода, но также синтез газа, метана и пропана (рис. 94–98). На основе полученных результатов предложены скелетные механизмы подавления и гашения пламени водорода и метана триметилфосфатом. При этом путем сопоставления с результатами измерений обосновывается необходимость всех тех реакций, которые включены в механизмы.

Глава 4 посвящена влиянию ингибиторов на диффузионные пламена. Структура пламени изучена методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МППМС). Для изучения структуры пламени на противотоках ранее метод зондовой молекулярно–пучковой масс-спектрометрии (МППМС) не применялся. Поэтому в настоящей работе этот метод детально рассмотрен с точки зрения его применимости и обоснования для изучения химической

структуры этого типа пламен. В следующем разделе обсуждаются результаты измерений структуры пламен $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ (без добавки и с добавкой ТМФ) методом зондовой МПМС, а также с помощью метода численного моделирования, включая профили концентрации H , OH и основных фосфорсодержащих продуктов окисления ТМФ.

Рисунок 135, показывает, что профили концентраций стабильных веществ, полученные с помощью микрозондовой системы пробоотбора вдоль оси горелки и периферии пламени в пределах ошибки эксперимента согласуются между собой. Это означает, что для стабильных соединений химическая структура пламени на противотоках также является квазиодномерной и концентрация этих веществ не зависит от r при $r=0 \div d/2$. Таким образом, в эксперименте было подтверждено предположение о квазиодномерности структуры пламени на противотоках.

В этой главе утверждается, что эффективности гасящего действия водных растворов калийсодержащих соединений и ФОС отличается более чем на порядок. Должно быть, автор учитывает различие дисперсности.

Глава 5 посвящена исследованию диффузионного пламени высокоскоростной струи H_2 , истекающей из микросопла. Показано, в частности, что при диффузионном горении микроструи водорода, истекающего из круглого металлического микросопла, наблюдается двухзонная структура пламени, имеющая ламинарную и турбулентную области, разделенные резкой границей перехода ламинарного горения в турбулентное. Данный режим горения наблюдается в диапазоне диаметров сопел от 0.03 до 5 мм и скоростей потока водорода от 50 до 1030 м/с. В определенном диапазоне скорости потока наблюдается раздельное горение в ламинарной части пламени и в турбулентной части. Изучалось влияние различных присадок на газодинамику потока.

В главе 6 рассматривается синергическое влияние присадок. На основании экспериментальных данных указывается на перспективность

парных смесей на основе CO_2 и фосфорорганических соединений, в которых наблюдается синергический эффект этих компонентов.

Глава 7 посвящена данным по тушению модельных очагов пожаров с помощью аэрозолей растворов ингибиторов. Проведено тестирование в полевых условиях метода тушения модельных очагов низового лесного пожара и пожара класса 0.5А (горящая древесина) с помощью водных растворов калийсодержащих пламегасителей ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) и мобильного генератора регулируемой дисперсности.

По содержанию диссертации имеются отдельные замечания:

1. К рисунку 98 следует заметить, что остается не ясной причина того, что на рис. 98 зависимость скорости пламени от концентрации трифторметана строго линейна, а от концентраций ингибиторов ДММФ и ТМФ, как и следовало ожидать, ослабевает при увеличении концентрации присадки. Не понятно также утверждение на стр. «в модели более важной ее частью в плане предсказания скорости горения является химия превращения фосфорных соединений. Скорость распространения пламен с добавкой ТМФ [251] и ДММФ практически одинаково зависит от их концентрации в экспериментах и по данным численных расчетов. На основании этого можно сделать вывод, что в углеводородных пламенах ингибирующий эффект добавок ФОС в основном определяется наличием атома фосфора в их молекулах и практически не зависит от их химического строения и кинетики первичных стадий превращения.». Почему скорость пламени не зависит от скорости первичной стадии ингибирования, как это сказано в тексте?

2. Можно ли утверждать, что эффективности ингибирования перечисленных во врезке этого рисунка ингибиторов различаются между собой мало? Если это так, то чем объяснить фактическое отсутствие зависимости эффективности ингибирования от строения и от химических свойств присадок? Почему при коэффициенте избытка топлива, равном 1,5 сажа не образовалась? А если образовалась, то как проводился расчет?

3. К рис.137: следовало объяснить причину меньшей концентрации атомов Н по сравнению с ОН, поскольку константа скорости реакции ОН с метаном и с продуктами его окисления больше, чем константа скорости реакций атомов Н.

Приведенные замечания не снижают научной и практической значимости представленных в диссертации результатов и общей высокой оценки выполненного исследования.

Достоинством работы является также то, что в ней фактически в ряде случаев показано преимущество применения редуцированных кинетических схем по сравнению с детальными, в которых для численного моделирования процессов используются сотни, а иногда и тысячи элементарных химических реакций. Автор специально редуцирует реакционные схемы, исключая второстепенные реакции. Конечно, точность редуцирования зависит от достоверности кинетических данных рассматриваемых реакций. Но такая процедура в значительной мере уменьшает неопределенность результатов моделирования.

Рассмотрение диссертационной работы А. Г. Шмакова, таким образом, показывает, что это – фундаментальное научное исследование, проведенное на высоком уровне теории, а также разработанных и использованных экспериментальных методов.

Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию. Личный вклад автора не вызывает сомнений.

На основании вышеизложенного можно заключить что, диссертационная работа Шмакова Андрея Геннадьевича *«Механизм и кинетика химических процессов в пламенах с добавками химически активных ингибиторов и пламегасителей»* по уровню выполнения, объему, актуальности, новизне и значимости полученных результатов представляет собой полноценное законченное научное исследование, соответствующее требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, в т.ч. соответствует пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного

Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а автор работы, Шмаков Андрей Геннадьевич, заслуживает присуждения ему искомой степени доктора химических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв на диссертационную работу заслушан и одобрен на заседании отдела вычислительных систем ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (протокол от 29.12.2021).

Отзыв подготовил:

Главный научный сотрудник

отдела вычислительных систем ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН,

член-корреспондент РАН, доктор химических наук по специальности 02.00.15 - кинетика и катализ, профессор

Вилен Вагаршович Азатян

« 12 » 01 2022

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук» (ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН)

Адрес: 117218, г. Москва, Нахимовский проспект, д.36, к.1

Тел: +7(495)718-21-10, Факс: (495) 719-76-81,

E-mail: vylenazatyan@yandex.ru, niisi@niisi.msk.ru

Подпись Азатяна В.В. заверяю

Начальник отдела кадров



Жанна Алексеевна Полех

« 12 » 01 2022