

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 24.05.2023, № 15

О присуждении Осиповой Ксении Николаевне, гражданке Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация *«Кинетика и механизм химических реакций окисления и горения смесей аммиак/водород»* в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 22 марта 2023 г., протокол № 5, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, **Осипова Ксения Николаевна**, 1993 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника ИХКГ СО РАН. В 2022 году соискатель окончила аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). С 2014 года К.Н. Осипова работает в ИХКГ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук **Шмаков Андрей Геннадьевич**, заведующий лабораторией кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. **Еремин Александр Викторович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией №19 – неравновесных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН);
2. **Лукашов Владимир Владимирович**, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физических основ энергетических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН); дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН), в своём **положительном заключении**, подписанном доктором физико-математических наук, главным научным сотрудником лаборатории физико-химической кинетики Самарского филиала ФИАН **Загидуллиным Марселем Вакифовичем**, утверждённом директором ФИАН, доктором физико-математических наук, член-корреспондентом РАН, **Колачевским Николаем Николаевичем**, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в текущей редакции), а её автор, Осипова К.Н., заслуживает присвоения ей искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания и вопросы.

1. По каким критериям производился выбор химико-кинетических механизмов, использованных в работе для численного моделирования, поскольку известно, что в литературе их несколько больше, чем было использовано в данной работе.
2. Если изотермический реактор проточного типа, то температурный профиль продуктов зависит от времени пребывания в реакторе и от его температуры. Не описано, как фиксировалось время пребывания в изотермическом реакторе для разных его температур.
3. Нет объяснения, почему модель 4 дает лучшее согласие с большинством экспериментов, чем остальные модели, хотя она учитывает меньшее число реакций и соединений, чем многие другие модели. В чем ключевое её отличие?
4. В работе не отмечено, каким механизмом переноса определяется скорость распространения пламени в аммиачно-водородных смесях: теплопроводностью или диффузией радикалов.

Соискатель имеет 18 научных работ (из них 4 по теме диссертации), опубликованных в международных и отечественных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. Шесть работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

- 1) **Osipova, K.N.** Ammonia and ammonia/hydrogen blends oxidation in a jet-stirred reactor: Experimental and numerical study / **K.N. Osipova**, X. Zhang, S. M. Sarathy, O. P. Korobeinichev, A. G. Shmakov // Fuel. – 2022. – Vol. 310(A). – 122202. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122202.
- 2) **Osipova, K.N.** Chemical structure and laminar burning velocity of atmospheric pressure premixed ammonia/hydrogen flames / **K.N. Osipova**, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – № 80. – P.39942-39954. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.09.188.

- 3) **Osipova, K.N.** Chemical structure of premixed ammonia/hydrogen flames at elevated pressures / **K.N. Osipova**, S.M. Sarathy, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov // Combustion and Flame. – 2022. – Vol. 246. – 112419. DOI: 10.1016/j.combustflame.2022.112419.
- 4) **Осипова, К.Н.** Структура пламен смесей аммиак/водород/кислород/аргон при повышенных давлениях / **К.Н. Осипова**, А.Г. Шмаков // Сибирский физический журнал. – 2022. – Т. 17. – №. 2. – С. 56–68. DOI 10.25205/2541-9447-2022-17-2-56-68.

На автореферат диссертации поступило 10 отзывов. Все отзывы положительные, из них семь содержат замечания. Отзывы поступили от:

- доктора физико-математических наук, профессора, академика РАН, **Марковича Дмитрия Марковича**, директора, и доктора физико-математических наук, доцента, **Шарынова Олега Владимировича**, заместителя директора по научной работе ИТ СО РАН;
- доктора физико-математических наук, **Литвиненко Юрия Алексеевича**, старшего научного сотрудника Лаборатории 8 Аэрофизических исследований дозвуковых течений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук (ИТПМ СО РАН);
- доктора физико-математических наук, **Кузнецова Геня Владимировича**, профессора Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Федерального государственного автономного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГБОУ ВО НИ ТПУ);
- кандидата физико-математических наук, **Яценко Павла Ивановича**, инженера-исследователя лаборатории №19. – неравновесных процессов ОИВТ РАН;

- доктора физико-математических наук, доцента **Лободы Егора Леонидовича**, заведующего кафедрой физической и вычислительной механики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (ТГУ);
- кандидата технических наук, **Савельева Александра Михайловича**, начальника сектора «Физическая химия горения перспективных топлив» отдела «Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках» Федерального автономного учреждения «Центрального института авиационного моторостроения имени П.И. Баранова» (ЦИАМ);
- кандидата физико-математических наук, **Шаклеина Артема Андреевича**, старшего научного сотрудника лаборатории физико-химической механики Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук» (УдмФИЦ УрО РАН);
- доктора физико-математических наук, **Стрижака Павла Александровича**, профессора Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова, заведующего лабораторией тепломассопереноса ФГБОУ ВО НИ ТПУ;
- доктора физико-математических наук, профессора, **Васильева Анатолия Александровича**, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГиЛ СО РАН);
- доктора физико-математических наук, профессора РАН, **Дулина Владимира Михайловича**, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН).

Из отзывов на автореферат три не содержат замечаний (**Яценко П.И., Литвиненко Ю.А., Марковича Д.М. и Шарыпова О.В.**). В остальных имеются следующие вопросы и замечания: (1) об отсутствии сведений о систематических погрешностях определения характеристик исследовавшихся процессов и (2) о необходимости уточнения логики разделения определений окисления и горения (**Кузнецов Г.В.**), (3) о неясности необходимости обеспечения высокой скорости горения смесей аммиак/водород/воздух (**Лобода Е.Л.**); (4) об отсутствии в автореферате обсуждения доминирующего механизма образования оксидов азота при горении аммиака и (5) об отсутствии обсуждения причин уменьшения концентрации NO при повышении давления (**Савельев А.М.**); (6) о неясности выбора величины доли газа-разбавителя в смесях, состав которых приведен в таблице 1, (7) о необходимости указания программного комплекса, использованного для расчетов, (8) о том, что на практике важна также способность химико-кинетических моделей разрешать связанную задачу (уравнение энергии и концентраций) (**Шаклеин А.А.**); (9) о целесообразности описания тепловых условий инициирования, ускорения и замедления, а также тепловых эффектов реакций, изучаемых в работе, (10) о целесообразности пояснений необходимых и достаточных условий для эффективной работы установок, используемых в работе, (11) о целесообразности указаний доверительных интервалов для ключевых измеренных параметров (**Стрижак П.А.**); (12) замечание технического характера, (13) о необходимости изложения процедуры расчета стехиометрического коэффициента в случае двухтопливной смеси, (14) о необходимости объяснения соотношения данных об оксидах азота после завершения реакции, полученные при помощи детальной кинетики и равновесных расчетов (**Васильев А.А.**), (15) о неясности конструкции рабочей части реактора, (16) об отсутствии пояснений инструмента расчета концентраций веществ в условиях термодинамического равновесия и причин расхождения этих величин с полученными в экспериментах и моделировании (**Дулин В.М.**).

В **положительных отзывах** оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

Еремин А.В.:

- В работе не указано, проводилась ли проверка анализируемых кинетических механизмов не только по результатам измерений скорости горения, профилям концентрации в стабилизированных на горелке 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?
- 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 замена аргона на азот?
- 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.

Лукашов В.В.:

- 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?

- 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?
- 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 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$?
- 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.
- 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?

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Осиповой К.Н. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Осипова К.Н. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области изучения химической кинетики, что подтверждается наличием у них

публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Получен широкий набор экспериментальных данных по химической и тепловой структуре пламен смесей аммиак/водород при атмосферном и повышенных давлениях, скорости распространения пламен, окислению смесей аммиак/водород в изотермическом реакторе струйного перемешивания при атмосферном давлении.

Для всего набора данных, полученных в работе, проведено численное моделирование с использованием опубликованных механизмов окисления и горения аммиака.

Показано, что добавка водорода к аммиаку снижает температуру начала интенсивного окисления последнего и приведен анализ и объяснение данного эффекта.

Определены пути образования оксидов азота при горении смесей аммиак/водород. Также определены условия, которые позволяют добиться снижения концентрации оксидов азота (NO и N_2O) в условиях горения.

Определено оптимальное соотношение аммиак/водород, позволяющее добиться приемлемой для практических применений скорости горения пламен таких смесей с воздухом.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что полученные данные позволили провести проверку химико-кинетических механизмов горения и окисления смесей аммиак/водород в широком диапазоне начальных условий. Также в работе были определены основные пути образования оксидов азота, нуждающиеся в дополнительном изучении и уточнении.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в определении оптимального состава смесей,

позволяющего снизить концентрацию оксидов азота и обеспечить приемлемую скорость горения для пламен топливных смесей аммиак/водород. Кроме того, в будущем уточненные модели могут быть использованы для расчета параметров внутрикамерных процессов, происходящих в двигателях. Такие расчеты позволяют определить оптимальный режим работы таких устройств.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: *сделанные выводы и полученные научные результаты* основаны на квалифицированном применении современных экспериментальных методов, а также современных методов численных расчетов; *проведено* тщательное, где это было возможно, сопоставление полученных в работе данных и выводов с имеющимися в литературе. Результаты работы опубликованы в научных журналах и неоднократно обсуждались на отечественных и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области изучения кинетики процессов горения.

Личный вклад соискателя состоит в проведении экспериментов, обработке данных, численном моделировании, подготовке статей. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке научных задач, решаемых в данной диссертационной работе, разработке плана исследований, анализе и обсуждении полученных результатов исследований, формулировке выводов. Кроме того, автор принимал непосредственное участие в сборке и запуске новой экспериментальной установки с изотермическим реактором струйного перемешивания.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п.1 «экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений», п. 6 «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций»). Соискатель Осипова К.Н.

успешно ответила на все задаваемые ей вопросы присутствующими на заседании, на замечания, приведенные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат. Соискатель дала четкие аргументированные ответы по научным вопросам и согласилась со всеми техническими замечаниями и пожеланиями.

На заседании 24 мая 2023 г. диссертационный совет постановил: за решение научной задачи по определению на молекулярном уровне механизма и кинетики химических процессов горения и окисления аммиака с добавкой водорода, имеющей важное фундаментальное и практическое значение, присудить *Осиповой Ксении Николаевне* учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 12 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 17, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р. хим. наук, доцент

Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук

Поздняков Иван Павлович

25.05.2023 г.