

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 ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 02.02.2022, № 5

О присуждении Шмакову Андрею Геннадьевичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени доктора химических наук.

Диссертация *«Механизм и кинетика химических процессов в пламенах с добавками химически активных ингибиторов и пламегасителей»* в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 13 октября 2021 г., протокол № 9, 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, *Шмаков Андрей Геннадьевич*, 14 сентября 1972 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности заведующего лабораторией ИХКГ СО РАН. В 1996 году соискатель окончил Новосибирский государственный университет. С 1993 года Шмаков А.Г. работает в ИХКГ СО РАН. В 2001 году соискатель защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Исследование кинетики и механизма термического разложения динитрамида аммония и полиглицидилазида методом динамической масс-спектрометрии», в диссертационном совете, созданном на базе ИХКГ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН.

Научный консультант – доктор физико-математических наук, профессор **Коробейничев Олег Павлович**, главный научный сотрудник лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. **Иванов Владислав Сергеевич**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории детонации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН);

2. **Кузнецов Гений Владимирович**, доктор физико-математических наук, профессор Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова инженерной школы энергетики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ);

3. **Аязов Валерий Николаевич**, доктор физико-математических наук, доцент, директор Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН);

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное учреждение «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук» (ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН), в своём **положительном отзыве**, подписанном член-корреспондентом РАН, доктором химических наук, главным научным сотрудником отдела вычислительных систем **Виленом Вагаршовичем Азатяном**, утверждённом директором ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, доктором технических наук, **Власовым Сергеем Евгеньевичем**, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 "Положения о присуждении учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (в действующей редакции), а её автор, Шмаков А.Г. заслуживает присвоения ему искомой учёной степени доктора химических наук по

специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания (1) об отсутствии пояснений о различном характере зависимости скорости пламени от концентрации добавки трифторбромметана и добавок ДММФ и ТМФ; (2) об отсутствии объяснений причин одинакового влияния на скорость распространения углеводородных пламен добавок различных ФОС, имеющих различное химическое строение и химические свойства; (3) об отсутствии наблюдений процессов сажеобразования в богатых пламенах, и учете этого процесса в расчетах; (4) об объяснении причин меньшей концентрации атомов Н по сравнению с концентрацией радикалов ОН в диффузионном пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2 - \text{O}_2/\text{N}_2$.

Соискатель имеет **129** научных работ, в том числе по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях опубликовано **43** работы, а также получены **4** патента РФ на изобретение. Личный вклад соискателя в опубликованные работы составляет примерно 80%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Shmakov A.G.**, Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Knyazkov D.A., Bolshova T.A. and Rybitskaya I.V. Inhibition of Premixed and Non-Premixed Flames with Phosphorus-Containing Compounds // Proceedings of The Combustion Institute. - 2005. - Vol. 30, № 2. - P. 2345-2352.
2. Korobeinichev O.P., Shvartsberg V. M., **Shmakov A.G.**, Bolshova T.A., Jayaweera T.M., Melius C. F., Pitz W.J., Westbrook C.K., Curran H. Flame Inhibition by Phosphorus-Containing Compounds in Lean and Rich Propane Flames // Proceedings of the Combustion Institute. - 2005. - Vol. 30, № 2. - P. 2353-2360.
3. Jayaweera T.M., Melius C.F., Pitz W.J., Westbrook C.K., Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., **Shmakov A.G.**, Rybitskaya I.V., Curran H.J. Flame Inhibition by Phosphorus-Containing Compounds over a Range of Equivalence Ratios // Combustion and Flame. - 2005. - Vol. 140, № 1-2. - P. 103-115.

4. Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., **Shmakov A.G.**, Knyazkov D.A., Rybitskaya I.V. Inhibition of Atmospheric Lean and Rich CH₄/O₂/Ar Flames by Phosphorus-Containing Compound // Proceedings of The Combustion Institute. - 2007. - Vol. 31, № 2. - P. 2741-2748.
5. Knyazkov D.A., **Shmakov A.G.** and Korobeinichev O.P. Application of molecular beam mass spectrometry in studying the structure of a diffusive counterflow flame of CH₄/N₂ and O₂/N₂ doped with trimethylphosphate // Combustion and Flame. - 2007. - Vol. 151, № 1-2. - P. 37-45.
6. **Шмаков А.Г.**, Коробейничев О.П., Шварцберг В.М., Якимов С.А., Баратов А.Н., Копылов С.Н., Жиганов Д.Б. Гашение углеводородных пламен фосфорорганическими соединениями и смесями на их основе // Физика горения и взрыва. - 2008. - Т. 44, №3. - С. 22-29.
7. Korobeinichev O.P., Rybitskaya I.V., **Shmakov A.G.**, Chernov A.A., Bolshova T.A., Shvartsberg V.M. Inhibition of atmospheric-pressure H₂/O₂/N₂ flames by trimethylphosphate over range of equivalence ratio // Proceedings of The Combustion Institute. - 2009. - Vol. 32. - P. 2591-2597.
8. Gerasimov I.E., Knyazkov D.A., **Shmakov A.G.**, Paletsky A.A., Shvartsberg V.M., Bolshova T.A. and Korobeinichev O.P. Inhibition of hydrogen–oxygen flames by iron pentacarbonyl at atmospheric pressure // Proceedings of The Combustion Institute. - 2011. - Vol. 33. - P. 2523–2529.
9. **Shmakov A.G.**, Kozlov V.V., Litvinenko M.V., Litvinenko Y.A. Effect of inert and reactive gas additives to hydrogen and air on blow-off of flame at hydrogen release from microleakage // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – P. 2796–2803.

На автореферат диссертации поступило 9 отзывов. Все отзывы положительные, 8 из них содержат замечания. Отзывы поступили от: 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»; доктора физико-математических наук, профессора, **Бардаханова Сергея Прокопьевича**, главного научного сотрудника лаборатории аэрофизических исследований дозвуковых течений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук (ИТПМ СО РАН); доктора технических наук, профессора, **Шебеко Юрия Николаевича**, главного научного сотрудника отдела пожарной безопасности производственных объектов Федерального государственного бюджетного учреждения Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий (ФГБУ ВНИИПО МЧС России); доктора технических наук, профессора, **Хасанова Ирека Равильевича**, главного научного сотрудника ФГБУ ВНИИПО МЧС России; кандидата физико-математических наук, профессора, **Коннова Александра Анатольевича**, отдел физики горения Лундского университета (г. Лунд, Швеция); доктора физико-математических наук, профессора, **Стрижака Павла Александровича**, профессора ТПУ; кандидата технических наук, **Савельева Александра Михайловича**, начальника сектора «Физическая химия горения перспективных топлив» отдела «Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках» Государственного научного центра, Федерального автономного учреждения «Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова»; доктора физико-математических наук, доцента, **Коротких Александра Геннадьевича**, профессора ТПУ; доктора физико-математических наук, доцента, **Шарыпова Олега Владимировича**, заместителя директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН).

В отзывах на автореферат имеются следующие замечания: (1) о соответствии указанных в тексте величинах скорости истечения водорода и скорости потока на срезе сопла, а также скорости струи в турбулентной области потока (**Лободы Е.Л.**);

(2) об отсутствии в списке изученных ингибиторов красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$; о методе измерения или расчета скорости микроструи топливной смеси; об очень узком диапазоне изменения стехиометрического состава смесей, в котором измерена скорость пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ с концентрацией O_2 10% (*Бардаханов С.П.*); (3) о необходимости исследований эффекта добавки смесей изученных ингибиторов с химически инертными добавками на концентрационные пределы распространения пламен (*Шебеко Ю.Н.*); (4) о необходимости дальнейшего улучшения согласия результатов моделирования и экспериментальных данных; об отсутствии информации о путях развития, планах и перспективах дальнейших исследований в области исследований по теме диссертационной работы; о необходимости указания информации по применению скелетных кинетических механизмов ингибирования добавками фосфорорганических соединений для 3D моделирования реагирующих потоков; об необходимости изменения требования к оформлению списков литературы (*Коннов А.А.*); (5) об отсутствии объяснения физических причин разного разброса экспериментальных данных; о необходимости обсуждения критериев выбора и целесообразности применения различных добавок к воде при подавлении горения материалов (*Стрижак П.А.*); (6) об удовлетворительном согласии экспериментов с расчетом с использованием химико-кинетических механизмов реакций окисления водорода, углеводородов и ФОС только в случае относительно высокой концентрации O_2 ; о необходимости подробного описания параметров аэрозольного облака и характеристик низового лесного пожара для натурных исследований по тушению очагов пожаров (*Хасанов И.Р.*); (7) о контроле концентрации добавки ФОС в горючих смесях на установке с плоской горелкой; об отсутствии информации об экологичности исследуемых химических ингибиторов горения и требований к их хранению (*Савельев А.М.*); (8) об отсутствии результатов измерений тепловой структуры пламен исследуемых газовых смесей; отсутствии информации о влиянии добавки ингибитора, соотношения горючего и окислителя в смеси на температуру горения (*Коротких А.Г.*).

В положительных отзывах оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

Иванов В.С. (1) высказал замечание об отсутствии в обзоре литературы результатов исследований по влиянию добавок углеводородов в водородо-воздушных смесях на горение и переход в детонацию, проведенных ранее в ФИЦ ХФ РАН; (2) высказал замечание о необходимости оценки погрешности калибровки масс-спектрометра по концентрациям Н и ОН; (3) задал вопрос об оценке равномерности смешения ингибитора с воздухом в области чашечной горелки при проведении экспериментов; (4) усомнился в возможности использования модифицированного детального кинетического механизма в более широком диапазоне условий, чем диапазон условий проведенных экспериментов; (5) задал вопрос о причинах снижения эффективности действия фосфорсодержащих ингибиторов по сравнению с бромсодержащим составом при переходе от ламинарных к турбулентным пламенам; (6) указал на целесообразность анализа приведенных к локальной скорости звука значения скорости отрыва пламен при горении микроструй водорода; (7) задал вопрос о причинах выбора для натуральных испытаний только калийсодержащих ингибиторов горения; (8) задал вопрос о причинах выбора более узкого диапазона концентрации добавки ТМФ в расчетах, чем в эксперименте, при изучении влияния ТМФ на концентрационные пределы распространения метано-воздушных пламен.

Кузнецов Г.В. (1) указал на отсутствие в Главе 2 в списке изученных ингибиторов красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$; (2) усомнился в корректности теоретической оценки времени полного испарения капель аэрозоля и обосновании правомерности использования для этого приведенной в диссертации формулы; (3) высказал замечание об отсутствии в списке измеряемых в пламенах веществ, идентифицированных в H_2/O_2 пламенах с добавкой $Fe(CO)_5$, ряда железосодержащих соединений; (4) высказал замечание об отсутствии в работе оценок возможных ошибок определения состава продуктов горения при использовании микрозонда в качестве пробоотборника; (5) указал на отсутствие в работе оценок систематических и случайных погрешностей измерения температур пламени с помощью микротермопар; (6) усомнился в соответствии модели превращения железосодержащих соединений реальному процессу в пламенах с добавкой $Fe(CO)_5$; (7) задал вопрос о причинах меньшей эффективности

фосфорсодержащего пламегасителя при гашении турбулентного очага пламени по сравнению с результатами для ламинарного пламени; (8) указал на отсутствие в работе обсуждения возможности теоретического поиска состава смесевых пламегасителей, в которых инертные и химически активные компоненты проявляют синергизм.

Аязов В.Н. (1) указал на отсутствие в работе данных о точности значений констант скоростей быстрых реакций с участием O, OH и H, использованных для проведения процедуры калибровки по этим радикалам, во всем используемом температурном интервале; (2) указал на отсутствие в работе анализа влияния точности величин коэффициентов переноса (коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости) на результаты численных расчетов; (3) указал на качественный характер Вывода 2 в разделе 3.2.3, поскольку этот вывод не подкреплён в тексте работы количественными данными по скоростям реакций. Кроме того, было сделано 4 замечания технического и стилистического характера.

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Шмакова А.Г. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к докторским диссертациям, а её автор – Шмаков А.Г. – заслуживает присуждения учёной степени доктора химических 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 химии и кинетики процессов горения, 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:

- Экспериментально обоснован механизм действия химически активных

фосфор- и металлсодержащих ингибиторов горения на тепловую и химическую структуру предварительно перемешанных и диффузионных пламен смесей водорода и углеводородов с кислородом, скорость распространения пламени предварительно перемешанных смесей водорода и углеводородов с кислородом, концентрационные пределы распространения предварительно перемешанных и условия гашения предварительно неперемешанных пламен углеводородов с кислородом.

- Предложен уточненный детальный химико-кинетический механизм ингибирования горения добавками фосфорорганических соединений, разработаны и протестированы скелетные химико-кинетические механизмы ингибирования водородо-воздушных и углеводородо-воздушных пламен добавками фосфорсодержащих ингибиторов.

- Предложена оригинальная научная гипотеза о механизме действия добавок инертных и химически активных ингибиторов горения на устойчивость горения пламен высокоскоростных микроструй водорода, истекающих из микросопел в воздух, при введении ингибиторов в водород или в воздух.

- Разработаны новые огнетушащие средства на основе газообразных смесей фосфорсодержащих ингибиторов горения и инертных разбавителей, аэрозолей растворов металлсодержащих соединений, предложен способ применения этих огнетушащих составов для тушения очагов пожаров.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что в нем были получено большое количество новых экспериментальных данных по химической и тепловой структуре пламен различных топлив, охарактеризованы предельные явления в пламенах с добавками фосфор- и металлсодержащих ингибиторов. Это позволяет рассматривать результаты диссертационной работы как обширную базу экспериментальных данных для тестирования и уточнения разрабатываемых химико-кинетических механизмов превращения различных соединений в условиях горения. Полученные экспериментальные результаты позволили уточнить ряд констант скоростей элементарных химических реакций превращения фосфорсодержащих ингибиторов в пламени, а также разработать сокращенные механизмы ингибирования пламен добавками этих ингибиторов. Уточненный

механизм превращения фосфорсодержащих ингибиторов позволяет в широком диапазоне условий с высокой точностью предсказывать важнейшие параметры процессов горения, такие как скорость распространения пламени, концентрационные пределы распространения, условия гашения.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что разработаны эффективные средства пожаротушения, перспективные для применения в различных областях промышленности, в первую очередь, в угледобывающей промышленности и в водородной энергетике. Созданы уточненные детальные и сокращенные химико-кинетические механизмы действия ингибиторов, которые могут быть применены для 3D моделирования процессов в камерах сгорания, двигателях, топках, а также для прогнозирования процесса тушения пожаров с помощью химически активных ингибиторов и пламегасителей.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: *сделанные выводы и полученные научные результаты основаны на применении современных экспериментальных методов и теоретических подходов; проведены тщательные экспериментальные измерения и сопоставление полученных результатов с известной совокупностью экспериментальных и теоретических данных. Соискателем подробно изучен предыдущий опыт и достижения других авторов, проведены многие дополнительные эксперименты и расчёты, подтверждающие надежность и достоверность полученных в диссертации результатов; установлено хорошее согласие с наиболее достоверными из результатов, опубликованными в литературе.*

Личный вклад соискателя состоит в разработке экспериментальных стендов и ключевых элементов экспериментальных установок, непосредственном участии в получении исходных данных и научных экспериментах, обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

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» и п. 6 «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций»). Соискатель Шмаков А.Г. успешно ответил на все задаваемые ему в ходе заседания вопросы из зала, на замечания ведущей организации и в отзывах на автореферат. Соискатель согласился со всеми техническим замечаниями и пожеланиями, по научным вопросам были даны аргументированные и четкие ответы.

На заседании 02 февраля 2022 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной проблемы по изучению на молекулярном уровне механизмов и кинетики химических процессов в пламенах с добавками химически активных ингибиторов и пламегасителей, имеющей важное практическое значение, присудить **Шмакову Андрею Геннадьевичу** учёную степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 20, 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

04.02.2022