

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Князькова Дениса Анатольевича
"Кинетика и механизмы газофазного горения углеводородов и кислородсодержащих органических соединений в ламинарном пламени",
представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Князькова Д.А. посвящена установлению механизмов протекания химических реакций в зоне горения топливных смесей, содержащих низшие углеводороды и кислородсодержащие органические соединения. Актуальность темы диссертационного исследования обусловлена востребованностью детальных кинетических моделей горения топливо-воздушных смесей разработчиками двигателей внутреннего сгорания, газотурбинных и ракетных двигателей, а также тепловых электростанций, промышленных печей, тепло-станций и т.д. Во всех этих устройствах в качестве источника энергии используется, в основном, ископаемое топливо в газообразном (природный газ), в жидком (продукты переработки нефти) или в твердом (уголь, торф, сланцы и т.д.) состояниях. Использование ископаемого топлива сопровождается загрязнением окружающей среды продуктами сгорания SO_2 , NO_x , CO , ПАУ, сажа и т.д. Их выбросы в некоторой степени минимизируются нахождением эффективных режимов горения с максимальным извлечением запасенной в топливе энергии и в то же время с минимизацией выхлопа вредных веществ. Такой результат достигается в том числе за счет глубокого понимания физико-химических процессов в пламенах на уровне элементарной атомно-молекулярной кинетики с привлечением передового научного инструментария. Возрастающее сжигание ископаемых углеводородов сопровождается ростом содержания углекислого газа в атмосфере планеты, усиливая парниковый эффект. Угроза неконтролируемого глобального потепления подвигает мировое сообщество на поиск путей борьбы с выбросами парниковых газов. Одним из путей в декарбонизационном процессе рассматривается более интенсивное использование биотоплив в качестве добавок к традиционным топливам. В этой связи разработка эффективных и чистых технологий сжигания топлив как ископаемых, так и биотоплив является чрезвычайно важной актуальной задачей. Для ее эффективного решения необходима детальная информация о механизмах химических превращений в зоне горения на молекулярном уровне, что позволяет находить эффективные и чистые режимы работы энергогенерирующих устройств.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

В диссертационной работе применен комплексный подход, основанный на совместном использовании уникального экспериментального оборудования и методик измерения различных параметров горения в пламенах топливных смесей, таких как пространственное распределение температуры, концентрации веществ, включая короткоживущие промежуточные продукты горения, в сочетании с использованием современных методов численного моделирования на основе детальных химико-кинетических механизмов превращения веществ в зоне горения. Такой комплексный подход, используемый в диссертационной работе, позволил обеспечить обоснованность и достоверность полученных научных результатов и выводов, подтвержденных большим количеством публикаций в ведущих рецензируемых научных журналах, как в международных, так и отечественных, а также выступлениями с докладами на более чем 20-и российских и международных конференциях.

Основные научные результаты и их новизна

Полученные в диссертационной работе результаты обладают научной новизной, так как в ней впервые применена молекулярно-пучковая масс-спектрометрия для детального анализа состава стабильных молекул и короткоживущих радикалов в пламени топливно-воздушных смесей различного состава при давлениях выше атмосферного.

Впервые получен массив экспериментальных данных о структуре пламен водорода и его смесей с монооксидом углерода при давлениях выше атмосферного, на основе которых верифицированы кинетические модели, описывающих высокотемпературные химические процессы в смесях H_2 -CO- O_2 . Кроме того, в работе **впервые** были экспериментально получены данные о структуре пламени нескольких кислородсодержащих органических соединений, таких как диметилвый эфир, окись пропилена и диацетил. На основе полученных данных развиты детальные химико-кинетические механизмы горения данных веществ. К **новым** результатам относятся и данные экспериментальных исследований структуры пламен смесей углеводородов с кислородсодержащими органическими соединениями, на основе которых установлены соединения, из которых образуются кислородсодержащие интермедиаты, подавляющие формирование полициклических ароматических углеводородов – предшественников сажи.

Значимость основных результатов для науки и практики

Представленная диссертационная работа имеет высокое значение, как для фундаментальной науки, так и для практики, поскольку в ней было получено большое количество экспериментальных данных по химической и тепловой структуре пламен, в

которых в качестве топливной компоненты рассматривались углеводороды и кислородсодержащие органические соединения. Полученные данные будут привлекаться многими исследователями для верификации химико-кинетических механизмов реакций в пламенах, где будут использоваться рассмотренные в диссертационной работе соединения. Полученные в данной работе экспериментальные данные были привлечены для уточнения существующих кинетических реакционных схем, которые будут использоваться в дальнейшем в моделировании камер сгорания конкретных устройств.

Выносимые на защиту положения сформулированы достаточно емко и в целом адекватно отражают суть полученных результатов диссертационного исследования, а именно: экспериментально подтвержденные закономерности влияния давления на кинетику образования промежуточных продуктов горения в пламенах водорода, смесей H_2/CO , ряда низших углеводородов и смесей углеводородов с водородом; уточненные детальные химико-кинетические механизмы окисления ключевых интермедиатов, образующихся в пламенах углеводородов и играющих важную роль в образовании предшественников сажи; экспериментально подтвержденные закономерности окисления в условиях пламени кислородсодержащих органических соединений с эфирными и сложноэфирными группами; механизм действия добавок кислородсодержащих органических соединений (спиртов, эпоксидов и сложных алкильных эфиров) на процессы образования предшественников сажи в углеводородных пламенах.

Нельзя не отметить, ряд других важных результатов, впервые полученных в диссертационной работе:

- **Установлены** закономерности влияния давления (1–5 атм) на образование радикалов (H, O, OH, HO_2 , CH_3) и стабильных продуктов в пламенах водорода и углеводородов.
- **Разработаны** и верифицированы детальные кинетические механизмы горения этилена и пропилена, учитывающие их роль в образовании предшественников сажи.
- **Выявлены** особенности кинетики окисления кислородсодержащих соединений с эфирной связью на примере диметилового эфира и пропиленоксида.
- **Предложен** усовершенствованный механизм образования и расходования кетена, в котором показана доминирующая роль реакций его синтеза из исходного топлива.
- **Определены** закономерности образования продуктов горения для соединений со сложноэфирной группой на основе исследований пламен метиловых и этиловых эфиров.
- **Создан** и протестирован кинетический механизм горения метилметакрилата, применимый для моделирования горения полимеров (ПММА).

- **Разработан** базовый кинетический механизм горения этилпентаноата, служащий основой для моделирования высших этиловых эфиров.
- **Раскрыт** механизм влияния оксигенатов на подавление образования сажи, связанный с генерацией кислородсодержащих интермедиатов и снижением скорости роста полициклических углеводородов.
- **Обоснован** принцип аддитивности при объединении механизмов горения компонентов топливных смесей, ключевым условием которого является точное описание взаимодействия каждого компонента с пулом малых радикалов (H, O, OH, HO₂, CH₃).

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа Д. А. Князькова изложена на 326 страницах текста, содержит 153 рисунка и 22 таблицы. Работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации, приложения и списка цитируемой литературы, включающего 562 источников.

Во введении обосновывается актуальность темы исследований диссертационной работы, рассматривается степень разработанности этой темы другими авторами, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна полученных данных, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы, в котором систематизированы современные представления о химии горения, методологические подходы к разработке химико-кинетических механизмов и экспериментальные методы их валидации. В главе определено место диссертационной работы в иерархической системе исследований процессов горения, которое заключается в разработке и верификации детальных химико-кинетических механизмов (ХКМ). Ключевым экспериментальным методом выделена молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, позволяющая получать количественные данные о структуре пламени, включая концентрационные профили интермедиатов. Проведен анализ литературы по водороду и синтез-газу, показывающий, что, несмотря на проработанность базовой системы H₂/O₂, наблюдается явный дефицит исследований структуры пламени при повышенных давлениях. Для низших углеводородов, таких как метан, этилен и пропилен, обобщен обширный массив данных по скорости распространения пламени. Обзор исследований оксигенатов продемонстрировал, что для диметилового эфира, пропиленоксида и кетена существующая база данных по структуре пламени недостаточна для надежной валидации механизмов, а анализ работ по сложным эфирам выявил специфические каналы их распада и также подтвердил дефицит

соответствующих данных. Сформулированы ключевые нерешенные проблемы: недостаток количественных данных по структуре ламинарных пламен при давлениях от одной атмосферы и выше для широкого круга топлив, а также острая необходимость верификации и уточнения современных химико-кинетических механизмов с особым акцентом на изучение механизмов влияния оксигенатов на процессы образования предшественников сажи.

Вторая глава посвящена описанию методов исследований, используемых в диссертационной работе. Приводятся исследуемые топлива и смеси их краткие характеристики, степень изученности процессов горения этих топлив. Описываются используемые горелки и система подачи и контроля расхода газов, а также метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с мягкой ионизацией. Подробно описана процедура измерения масс-спектров отбираемой из пламени пробы и температуры пламени. Приводится краткий обзор программных продуктов, привлекаемых для интерпретации экспериментальных данных.

В третьей главе представлены результаты экспериментов и численного моделирования химической и тепловой структуры пламени водорода и смесей H_2/CO при давлении от 1 атм до 5 атм. Исследовано влияние давления на образование интермедиатов в пламенах. Приводятся результаты моделирования профилей мольных долей H , O и OH в пламени с использованием кинетических моделей Бёрка с соавторами, а также Коннова. Показывается, что обе модели в целом удовлетворительно описывают экспериментально наблюдаемое поведение как стабильных компонентов, так и радикалов.

В четвертой главе описаны результаты экспериментов и численного моделирования структуры пламен смесей с метаном, этиленом и пропиленом при давлениях от 1 до 5 атм. Рассматриваются экспериментальные и расчетные высотные профили температур и основных компонент пламени для различных повышенных давлений. Валидация кинетических моделей горения производилась на экспериментальных данных по скорости распространения пламени.

В пятой главе представлены результаты экспериментов и численного моделирования химической и тепловой структуры пламени аргоновых смесей диметилового эфира (ДМЭ), диацетила и 1,2-пропиленоксида (ПО) при давлении 1 атм. Для ДМЭ разработан сокращенный ХКМ, который проверен на экспериментальных данных, полученных в работе. Экспериментальные данные для пламен с ПО сопоставлялись с расчетами, выполненными на основе трех различных ХКМ (Коннова, КИВО, Лина и Ли), взятых из литературы. С использованием экспериментальных данных и

методов машинного обучения разработан механизм, позволяющий более точно описать кинетику горения диацетила.

В **шестой главе** проведен сравнительный анализ структуры пламен этилбутаноата и метилпентаноата. В данной главе представлена усовершенствованная детальная ХКМ горения этилпентаноата, построенная на базе детального механизма Сун и соавторов. Модель протестирована на обширном наборе экспериментальных данных по структуре пламен при давлениях 20 Торр, 50 Торр и 1 атм. Здесь же представлены результаты исследований горения метилметакрилата (ММА). Проведена проверка обновленной модели горения ММА на данных по структуре пламени.

В **седьмой главе** представлены результаты натуральных экспериментов по исследованию влияния кислородсодержащих добавок (этанола, метилпентаноата, пропиленоксида) на химическую структуру богатых пламен углеводородных топлив и образование в них интермедиатов – предшественников ПАУ и сажи. Выявлены реакционные каналы, вызывающие снижение концентраций ароматических интермедиатов, включая бензол, фенол, стирол и этилбензол.

В заключении сформулированы **основные результаты и выводы**.

Замечания по диссертационной работе.

Недостатки работы:

1. В диссертационной работе не приводятся первичные экспериментальные данные, полученные на молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установке. В работе приводятся профили компонент по высоте в пламени, полученные после обработки масс-спектров.
2. Молекулярно-пучковый масс-спектрометр – основной инструмент, используемый в диссертационной работе. Однако в диссертации не приведены хотя бы его основные характеристики, такие как: массовое разрешение, чувствительность, диапазон масс и т.д.
3. В главе 7, стр. 265 автор сожалеет что «Не удалось, к сожалению, экспериментально измерить концентрации ПАУ в пламенах, ...», но не объясняет, почему попытки их обнаружения оказались безуспешными.
4. Стр. 32 – Утверждение «Современные ВУФ-лазеры не вполне подходят для реализации ОФИ при масс-спектрометрических исследованиях пламени из-за высокой интенсивности излучения....» не корректное, поскольку энергия фотонов существующих УФ-лазеров не достаточна для однофотонной ионизации (ОФИ) большинства углеводородов.
5. В тексте диссертации встречаются опечатки и грамматические ошибки, например:

- а) Стр. 20, конец второго абзаца – чтобы аббревиатура ПАУ была корректной, вместо слова «соединения» следует использовать «углеводороды»;
- б) Стр. 64, абзац 2, строка 4 – лишняя буква «е» в слове «нее»;
- в) Стр. 118, рис. 33 - в правом рисунке в обозначениях мольных долей O и O₂ указан один и тот же символ; рис. 34 – в подписи к оси у – лишний символ;
- г) Стр. 172, строка 1 – в слове «зондам» лишняя буква м.
- д) Стр. 224, рис. 110 – в подписи к рисунку не отражено, какой метод использовался в получении экспериментальных данных ФИ-МПС или ГХ.

Публикации, отражающие основное содержание работы, и апробация результатов

По теме диссертационной работы опубликованы 24 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в систему Scopus, рекомендованных ВАК, а также получены 2 свидетельства о государственной регистрации базы данных. Публикации по теме исследования содержат все основные результаты, представленные в диссертации. Основные результаты диссертационной работы прошли апробацию в докладах на международных (21) и всероссийских (13) конференциях. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Поставленные в работе цели достигнуты, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Заключение по диссертационной работе.

Диссертационная работа Князькова Дениса Анатольевича *«Кинетика и механизмы газофазного горения углеводородов и кислородсодержащих органических соединений в ламинарном пламени»* обладает внутренним единством и является законченным научным исследованием, проведенном на высоком научном уровне. Совокупность полученных автором результатов по разработке и анализу механизмов горения углеводородов, механизму окисления в условиях пламени кислородсодержащих органических соединений с эфирными и сложноэфирными группами, а также предложенные механизмы действия добавок кислородсодержащих органических соединений (спиртов, эпоксидов и сложных алкильных эфиров) на процессы образования предшественников сажи в углеводородных пламенах можно классифицировать как научные достижения с перспективой внедрения в практику. Работа полностью соответствует паспорту специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Считаю, что диссертационная работа *«Кинетика и механизмы газофазного горения углеводородов и кислородсодержащих органических соединений в ламинарном пламени»* соответствует требованиям, предъявляемым к докторским 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 текущей редакции), а ее автор, Князьков Денис Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Аязов Валерий Николаевич

доктор физико-математических наук

специальность 01.04.21 - лазерная физика, доцент, директор СФ ФИАН

Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН)

Адрес: 443011, г. Самара, ул. Ново-Садовая, д. 221, Тел. +7 (846) 334-39-18

Электронная почта: azyazov@fian.smr.ru, azyazov@rambler.ru

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

05.03.2026

В.Н. Аязов

Подпись доктора физико-математических наук, доцента В.Н. Аязова удостоверяю:

Ученый секретарь СФ ФИАН,

к.ф.-м.н.

05.03.2026



Майорова А.М.