

УТВЕРЖДАЮ
директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Физического института им. П.Н. Лебедева
Российской академии наук



Н.Н. Колачевский

2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук 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.

1. Актуальность темы диссертации

Диссертация Осиповой Ксении Николаевны посвящена экспериментальному и теоретическому изучению химических процессов при окислении и горении смесей аммиака с водородом.

Актуальность этих исследований заключается в том, что они позволяют получить представление о механизме химических реакций с участием азотсодержащих соединений. Данный механизм представляет интерес с фундаментальной точки зрения, поскольку аммиак является промежуточным продуктом окисления и горения бурых углей и биомассы, а кроме того – удобным объектом для изучения реакций образования оксидов азота. Аммиак считается перспективным химическим носителем водорода, но его хранение намного безопаснее чем самого водорода, а также веществом для химических батарей, с помощью которых возможно накопление избыточной энергии, получаемой на электростанциях. Смесь аммиака с водородом может служить эффективным топливом для некоторых типов двигателей. В литературе в основном представлены данные по скорости распространения пламен смесей аммиака с добавкой водорода.

Из литературного обзора, видно, что для этих смесей набор экспериментальных данных ограничен, мало работ по исследованию механизмов окисления и структуры таких пламен в изотермических реакторах. В то же время без таких данных невозможно осуществить всестороннюю проверку химико-кинетических механизмов реакций с участием аммиака и азотсодержащих соединений. В данной работе получен большой набор экспериментальных данных как для структуры и скорости пламен смесей аммиак/водород, так и данных по окислению таких смесей в изотермическом реакторе струйного перемешивания. Экспериментальные данные настоящей работы были протестированы 8 физико-химическими моделями, опубликованными в литературе.

2. Научная новизна исследований и полученных результатов

В диссертационной работе Осиповой К.Н. получен ряд результатов, обладающих научной новизной. Наиболее важные результаты состоят в следующем:

1. Получены новые экспериментальные результаты по химической и тепловой структуре пламен (скорость горения, температурные и концентрационные профили) смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.
2. Впервые исследовано влияние добавок водорода к смеси $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ на скорость горения при повышенных давлениях 4-6 атмосфер. Показано, что добавка водорода понижает температуру воспламенения аммиачно-кислородных смесей и увеличивает скорости реакций, вносящих основной вклад в расходование аммиака.
3. Показано, что переход к богатым смесям и повышение давления приводит к снижению пиковых концентраций NO , N_2O , NO в зоне конечных продуктов.

3. Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

В экспериментальной части работы использовались современные экспериментальные установки, калиброванные и тестированные средства измерений. Моделирование горения аммиачных смесей производилось на основе максимального учета физико-химических процессов с помощью тестированных численных алгоритмов и программных средств. Обоснованность результатов признана научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных журналах.

4. Теоретическая и практическая значимость

Получены новые данные по механизмам горения аммиака, которые позволили провести проверку существующих механизмов и кинетических схем окисления аммиачно-водородных смесей. Экспериментальные результаты при повышенных давлениях и опробованные модели могут быть использованы для анализа работы реальных двигателей на основе аммиачно-водородных смесей.

5. Рекомендации по использованию диссертации

Результаты диссертации рекомендуются к использованию в организациях, проводящих исследования в области физики и химии горения, разработке новых видов топлива: Самарском национально-исследовательском университете им. С.П. Королева, Самарском государственном техническом университете, Самарском филиале ФИАН, ИПХФ РАН (г. Черноголовка), ОИВТ РАН, Национальном исследовательском Томском политехническом университете, ЦИАМ имени П.И. Баранова.

6. Общая характеристика работы

Цель работы состоит в экспериментальном исследовании и теоретическом моделировании структуры пламен, процесса горения и окисления аммиака в смесях $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в зависимости от начального состава, давления.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методики исследования, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 125 стр., содержит 72 рисунка и 7 таблиц. Библиография включает 100 наименований.

Во Введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, степень разработанности темы исследования, описаны новизна и практическая значимость работы, методология, положения, выносимые на защиту.

В Главе 1 приводится литературный обзор, включающий в себя описание экспериментальных работ по изучению окисления и горения как чистого аммиака, так и аммиака с добавкой водорода. Также приводится описание работ, посвященных составлению детальных химико-кинетических механизмов горения и окисления аммиака.

В Главе 2 описаны экспериментальные установки, при помощи которых проводились измерения структуры и скорости распространения пламен смесей аммиак/водород, а также изучалось окисление таких смесей. Также приводится описание методики проведения численных расчетов и химико-кинетических механизмов, использованных для моделирования.

В Главе 3 представлены и обсуждены полученные результаты по окислению как чистого аммиака, так и его смесей с водородом в реакторе струйного перемешивания. Сравнение экспериментальных и расчетных профилей концентраций веществ позволило выявить механизм, обладающий наилучшей предсказательной способностью. Результаты показали, что добавка 30% водорода снижает температуру, при которой наблюдается интенсивное окисление аммиака на 250 К. Расчетные профили скоростей реакций с участием аммиака показали, что данный эффект наблюдается по причине того, что водород является дополнительным источником радикалов, принимающих участие в процессах расходования аммиака. При этом отмечено, что изменение величины коэффициенты избытка топлива имеет слабый эффект на температуру, при которой наблюдается начало окисления аммиака.

Также в Главе 3 приводятся данные по скорости распространения пламен смесей аммиак/водород. Для полученного набора данных было также проведено тестирование химико-кинетических механизмов. Кроме того, был проведен анализ коэффициентов чувствительности скорости распространения пламен к константам скоростей реакций с участием азотсодержащих соединений. Данный анализ позволил определить реакции, константы скоростей которых нуждаются в дополнительном уточнении с целью улучшения согласия экспериментальных и расчетных значений скорости. Также в Главе 3 приведены расчетные значения скорости распространения пламен аммиак/водород/воздух и определено оптимальное соотношение аммиак/водород.

Глава 3 также содержит данные по структуре пламен смесей аммиак/водород при атмосферном и повышенных давлениях. Был проведен анализ влияния давления и соотношения топливо/окислитель на концентрацию NO в зоне конечных продуктов, а также пиковые концентрации NO, N₂O и NO₂ в реакционной зоне пламени. Установлено, что с точки зрения снижения концентрации оксидов азота в продуктах горения наиболее эффективными оказываются богатые смеси.

Повышение давления также позволяет в значительной степени снизить концентрацию оксидов азота. Сравнение экспериментальных и численных данных показало, что наибольшие расхождения наблюдаются для N_2O и NO_2 . Для определения причин таких расхождений были проанализированы пути образования данных веществ в условиях горения. Показано, что N_2O и NO_2 образуются в основном из NO . В рамках настоящей работы была проведена серия тестовых расчетов при помощи механизма, в котором константы скоростей соответствующих реакций были изменены согласно рекомендациям, приведенным в литературе. Установлено, что кинетические параметры реакций образования N_2O и NO_2 , нуждаются в дополнительном уточнении.

Работа Осиповой К.Н. выполнена на высоком научном уровне, изложена ясным языком, обладает целостностью и понятной логикой. В работе решены все поставленные научные задачи, а объем диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к научно-квалификационной работе на соискание степени кандидата наук. Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию. Достоверность результатов и личный вклад автора не вызывает сомнений.

Тем не менее, можно отметить несколько замечаний/вопросов:

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.

Указанные замечания не умаляют ценности работы и не снижают достоинства диссертационного исследования.

На основании вышеизложенного можно заключить что, диссертационная работа Осиповой Ксении Николаевны «Кинетика и механизм химических реакций окисления и горения смесей аммиак/водород» по уровню выполнения, объему, актуальности, новизне и значимости полученных результатов представляет собой полноценное законченное научное исследование, содержащее решение задач, имеющих важное значение для физики и химии горения, и соответствующее требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в т.ч. п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года (в текущей редакции), а автор работы, Осипова Ксения Николаевна, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа и отзыв были рассмотрены и одобрены на заседании Ученого совета Самарского филиала ФГБУН Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (протокол № 6 от 5 апреля 2023 г.)

Отзыв подготовил:

Доктор физико-математических наук по специальности 01.04.21 – лазерная физика, главный научный сотрудник лаборатории физико-химической кинетики СФ ФИАН

Загидуллин Марсель Вакифович



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. Телефон +7 (846) 334-39-18

E-mail: zagidullin_marsel@rambler.ru, office@lebedev.ru, laser@fian.smr.ru

Подпись Загидуллина М.В. заверяю

И.о. ученого секретаря СФ ФИАН,

к.ф.-м.н.



Майорова А.М.