

## Отзыв

официального оппонента на диссертацию Михайлова Дмитрия Ильича на тему «Химическая ионизация при пиролизе и окислении углеводородов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа Михайлова Дмитрия Ильича посвящена экспериментальному определению и моделированию кинетических закономерностей процесса ионизации при пиролизе и окислении углеводородов. Автором применен комплексный подход для изучения химионизации, который включал два метода измерения концентрации электронов и численные расчеты состава смеси, содержащей углеводород, кислород и аргон. Первый метод измерения включал СВЧ-интерферометрию, второй метод — измерение токов с помощью изолированного (с диэлектриком) и неизолированного зондов. Для количественной интерпретации результатов зондовых измерений в различных условиях была расширена имеющаяся схема химических реакций, которая позволила описать окисление и пиролиз четырех углеводородов за фронтом отраженной ударной волны. В диссертации обосновывается выбор четырех углеводородов, каждый из которых имел свою особенность. Расширенная кинетическая схема способна количественно описывать временные зависимости концентраций свободных электронов, положительных и отрицательных ионов, а также концентрации радикалов  $\text{CH}^*$  и  $\text{OH}^*$ . Выявлены реакции, которые определяли появление первичных и вторичных ионов.

Для контроля времени задержки воспламенения, полученного при измерении зондами, использовались оптические методы измерения хемилюминесцентного излучения электронно-возбужденных частиц, таких как радикалы  $\text{CH}^*$  и  $\text{OH}^*$ . В работе была получена тесная корреляция времен достижения максимумов хемилюминесцентного излучения радикалов и зондовых токов в случае бедных и стехиометрических смесей, и отсутствие зондовых токов при низких температурах в случае пиролиза смеси ацетилен с аргонном (без кислорода), что указывало на очень низкую интенсивность возможных химических ионизационных процессов в этих условиях. При высоких температурах наблюдался рост интенсивности зондовых токов. Следует отметить, что исследования влияния потенциала зонда на величину и поведение во времени токов смещения ранее не проводились. Было показано, что времена достижения максимумов токов смещения могут быть использованы для экспериментального определения времен задержки

воспламенения, которые обычно определяются в экспериментах по максимуму хемилюминесцентного излучения радикалов  $\text{OH}^*$  или  $\text{CN}^*$ .

Актуальность диссертационной работы связана с возможностью контролировать соотношение горючее/окислитель, стабильность горения и местоположение пикового давления в двигателе внутреннего сгорания и других энергетических установках, для разработки датчиков охранно-пожарной сигнализации, анализируя характер изменения тока ионизации. Присутствие заряженных частиц в пламенах делает возможным управление процессами горения (увеличение скорости волны горения) путем наложения внешних электрических (с использованием электрического разряда) и магнитных полей. Усовершенствование зондовых методов исследования для определения времени задержки воспламенения и концентрации электронов является дополнительным каналом получения ценной информации для совершенствования существующих детальнейших кинетических механизмов горения.

Диссертация Д.И. Михайлова состоит из введения, четырех глав, раздела с основными результатами и выводами и списка литературы из 231 наименования. Объем диссертации — 158 стр.

Во **введении** обосновывается актуальность работы, формулируются цель и задачи работы, новизна полученных результатов, положения, выносимые на защиту, обсуждается практическая значимость, методы исследования, приводятся места апробации работы и личный вклад автора.

В **первой главе** представлен подробный обзор литературы с анализом различных кинетических схем, которые включали реакции хемиионизации. Задачей авторов цитируемых работ было выявить, какие реакции определяют первичные ионы, а какие — вторичные в разных пламенах (разные углеводороды). Также в этой главе приводятся инструментальные методы исследования ионного состава и электронов, в том числе экспериментальные методы диагностики низкотемпературной плазмы в ударных волнах.

**Вторая глава** посвящена методике экспериментального измерения концентрации свободных электронов, зондовых токов, хемилюминесцентного излучения. Подробно описываются микроволновые методы диагностики плазмы, которые позволяют одновременно определить концентрацию электронов и частоту столкновения электронов с нейтралами. В этом же разделе подробно описывается работа ударной трубы, используемой диссертантом в экспериментах, и метод обработки сигналов с проводящих зондов для определения профиля концентрации свободных электронов. Приводится сравнение профилей с результатами кинетических расчетов.

**В третьей главе** даются результаты экспериментальных исследований и детального кинетического моделирования химической ионизации при окислении метана, ацетилен, н-гексана и ацетона в ударных волнах. Приведены графики с результатами экспериментов по измерению зондовых токов и интенсивности хемиллюминесцентного излучения радикалов  $\text{OH}^*$ , а также профилей концентраций свободных электронов в бедных смесях с указанными выше углеводородами для разных температур и давлений за отраженной ударной волной. Положение максимума во времени в расчетах и экспериментах очень близко. Однако рекомбинация электронов в расчетах происходит, как правило, быстрее. При определении концентрации электронов из зондовых токов используется коэффициент рекомбинации, который взят из литературных источников и от температуры не зависит. В диссертации это различие анализируется с привлечением дополнительных реакций. В разделе приведены основные реакции химионизации, обсуждается роль  $\text{NaCl}$  в повышении концентрации электронов и дополнительные реакции термического разложения и окисления метана. Для проверки предложенной диссертантом кинетической схемы дано сравнение экспериментально измеренных и рассчитанных температурных зависимостей временных задержек воспламенения для различных смесей. В целом, наблюдается хорошее согласие для исследуемых углеводородов, несколько хуже — с  $\text{CH}_4$ . Приведено сравнение экспериментально измеренных в одной из цитируемой работ и рассчитанных по улучшенной кинетической модели временных зависимостей концентраций  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{CO}$ . Согласие очень хорошее. В той же главе представлен результат исследования процесса образования отрицательных ионов при кинетическом моделировании химической ионизации. Показано, что их роль не очень велика. Из приведенных профилей концентраций свободных электронов, измеренных СВЧ-интерферометрами и электрическим зондом, а также полученных в результате кинетического моделирования для различных смесей, видно, что в расчетах максимум концентрации электронов превышает измеренный в 1.5–3 раза и зависит от состава смеси и условий за отраженной ударной волной. Как правило, эта величина была близка к  $10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Также приведено сравнение расчетов концентрации электронов, полученных с использованием кинетических схем других авторов. Согласие достаточно хорошее.

**В четвертой главе** исследуется ионизация за ударными волнами с использованием электрических зондов с диэлектрической поверхностью. В этой главе представлены результаты экспериментов по измерению сигналов хемиллюминесцентного излучения электронно-возбужденных радикалов  $\text{CN}^*$ ,  $\text{OH}^*$  и их прямого сопоставления с токами смещения на цилиндрические

электрические зонды с диэлектрической поверхностью при положительном и отрицательном потенциале. Описана методика определения концентрации электронов, применяемая в экспериментах для диагностики плазмы, образующейся за счет химической ионизации, электрическими зондами с проводящей и диэлектрической поверхностью. Как показали эксперименты, токи смещения гораздо менее подвержены влиянию различных реакций ионизации на диэлектрической поверхности непроводящего зонда, чем полные токи с проводящей поверхностью. Экспериментально измеренные профили давления, интенсивности хемилюминесцентного излучения радикалов  $\text{OH}^*$  и суммарного полного тока и тока смещения показали хорошее согласие между величиной и поведением сигналов излучения и токами во времени при отрицательном потенциале электрода. Из этого был сделан вывод, что времена достижения максимумов токов смещения могут быть использованы для экспериментального определения времен задержки воспламенения, которые часто определяются в экспериментах по максимуму хемилюминесцентного излучения радикалов  $\text{OH}^*$ . При пиролизе токи смещения наблюдались только при высоких температурах. Проведенное в работе кинетическое моделирование показало, что первичным ионом в бедных и стехиометрических смесях является ион  $\text{HCO}^+$ , а в богатых смесях доминирующим ионом является ион  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ . В отсутствие кислорода (пиролиз) заметная ионизация возможна только при высоких температурах и ее характер больше напоминает термическую ионизацию или ионизацию примесей на проводящей поверхности зонда.

В заключительной части диссертации приведены основные результаты и выводы.

Диссертация написана хорошим языком, текст логически выстроен. Однако есть некоторая небрежность в оформлении текста (вставка рисунков и таблиц внутрь текущего абзаца), в согласовании слов, обилие кривых на некоторых рисунках мешает их анализировать, есть опiski в написании реакций и описании размеров секций ударной трубы.

Несмотря на высокий уровень работы, к ней имеется несколько замечаний.

1. На некоторых рисунках экспериментально измеренные профили давления и интенсивности хемилюминесцентного излучения радикалов  $\text{OH}^*$  и суммарного полного тока и тока смещения не совпадают: давление опережает сигналы излучения и токов. С чем это может быть связано? Возможно, низкие значения  $T$ ,  $P$ ,  $\phi$ ? Наблюдается ли в расчетах задержка образования  $\text{CN}$  или  $\text{OH}$  по сравнению с ростом давления? Диссертант утверждает, что профили полного тока и тока смещения показали хорошее

согласие между величиной и поведением сигналов хемилюминесцентного излучения во времени при отрицательном потенциале. Однако при положительной полярности максимум тока смещения совпадает или близок к моменту резкого роста давления в результате воспламенения. Во многих работах именно по росту давления определяют время задержки воспламенения.

2. В тексте диссертации не обосновывается выбор величины потенциала на зондах. Указывается единственная величина:  $\pm 9$  В.

3. Для зондов брали фиксированный коэффициент диссоциативной рекомбинации  $6 \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup>/с. С ним рассчитывались экспериментальные значения концентрации электронов. Почему не учитывалась температурная зависимость?

4. В работе получено отличие рекомбинации концентрации электронов в расчетах и эксперименте, в расчетах она происходит, как правило, быстрее. Учитывались ли гидратированные ионы, ведь концентрация воды в результате окисления или горения значительно возрастает? Какие реакции определяют процесс рекомбинации электронов?

5. В диссертации нет отдельного списка работ, опубликованных по теме диссертации.

6. В литературном обзоре в главе 1 не отражены статьи Коссого И.А., который сделал много работ по определению концентрации электронов и частоты столкновения электронов с нейтральными частицами с помощью СВЧ-интерферометрии в метано-кислородных пламенах.

Высказанные замечания не затрагивают сути и основных выводов и ни в коей мере не снижают высокую оценку диссертационной работы Д.И. Михайлова. Особенно хотелось бы отметить комплексный подход к изучению хемиионизации, в котором сопоставлялись результаты экспериментов с моделированием кинетики с расширенной схемой химических реакций, что усиливает достоверность полученных результатов.

Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Опубликованные статьи хорошо отражают суть и основные результаты работы.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи,

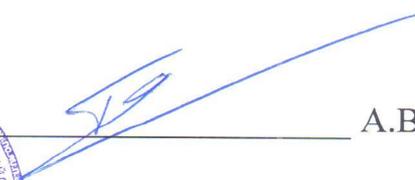
связанной с определением кинетических закономерностей процесса химической ионизации при пиролизе и окислении различных углеводородов, имеющей важное значение для развития представлений химической физики о процессах горения в различных средах. Автор диссертации Михайлов Дмитрий Ильич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

ведущий научный сотрудник Лаборатории численного моделирования магнитоплазменной аэродинамики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН)  
д.ф.-м.н.

Е.А. Филимонова

Подпись в.н.с. Филимоновой Е.А. заверяю:  
Заместитель директора ОИВТ РАН по научной работе,  
доктор физико-математических наук



А.В. Гавриков

«06» июня 2022 г.

Адрес: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2  
Телефон: +7 (495) 485-84-33  
E-mail: helfil@mail.ru