

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Филимоновой Елены Александровны на тему: «**КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ, КОНВЕРСИИ ОКСИДОВ АЗОТА И УГЛЕВОДОРОДОВ, СТИМУЛИРОВАННЫХ НАНОСЕКУНДНЫМИ РАЗРЯДАМИ**», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.08 – физика плазмы.

Решение экологических задач, связанных с уменьшением эмиссии вредных веществ различных технических устройств и процессов является важной и актуальной задачей. Большими перспективами в этом направлении обладает использование низкотемпературной плазмы. Она может использоваться как для очистки отходящих газов от вредных соединений, так и для совершенствования химического технологического процесса. На сегодняшний день единственными промышленно внедренными плазменными процессами являются плазменный розжиг и стабилизация горения в тепловых электростанциях, работающих на угле. Для этого используются дуговые плазмотроны, активирующие наибольшую часть аэросмеси, вводимую в печь. Но остается не охваченным целый класс источников загрязнения атмосферы, связанный с двигателями внутреннего сгорания. В этой связи проводятся широкие исследования применения для этих целей неравновесных наносекундных импульсных разрядов. И хотя идея использования таких разрядов, как впрочем, как и других плазменных источников, проста – в плазме нарабатываются активные частицы, которые и позволяют осуществить требуемые цели, имеется множество нерешенных задач. Отсутствие их решения сдерживает применение плазмы в экологии. И основная из них – слабое знание механизмов плазмохимических процессов в таких задачах.

Автор поставил перед собой (и успешно решил) труднейшую задачу разработать теоретические положения кинетических механизмов процессов конверсии токсичных примесей, воспламенения и горения при инициации неравновесной плазмой наносекундных разрядов в топливных смесях и продуктах сгорания. Тема диссертационной работы, безусловно, **актуальна**.

### **Структура и содержание работы.**

Диссертация состоит из Введения, 8 глав, заключения, списка литературы и двух приложений (объем 337 стр.). Она содержит 35 таблиц, и 185 рисунков. Список литературы включает 415 наименований.

Во **Введении** сформулированы общие положения диссертации, такие, как актуальность работы, научная новизна, практическая значимость, цели исследования, задачи исследования, апробация работы, положения, выносимые на защиту, вклад автора в выполненные исследования.

**Первая глава** содержит детальный обзор состояния исследований по воздействию плазмы на процессы горения и очистки среды от вредных соединений. Большое внимание уделено большой роли автомобильных двигателей в загрязнении атмосферы и рассматриваются пути уменьшения эмиссии вредных соединений. Рассмотрено использование электрических разрядов для этих целей. Описаны газоразрядные реакторы для конверсии оксидов азота и углеводородов на основе различных разрядов, рассмотрены

вопросы моделирования процессов для очистки газов и сравнение моделей, сопоставление результатов расчетов и моделирования. Рассмотрена организация горения углеводородных топлив в реальных устройствах с учетом современных требований к экономии топлива и уменьшению токсичности выхлопа и использование неравновесных разрядов для инициирования воспламенения и численные методы исследования горения в компрессионных двигателях.

Глава принципиально важна, поскольку определяет актуальность задач диссертации и место исследований автора в общем контексте исследований в этой области.

**Глава 2** содержит описание базы данных по химической кинетике, которая была использована диссертантом при решении различных задач. Это важный и необходимый этап построения моделей. Исходная база данных содержит около 2500 реакций с участием более чем 250 нейтральных и заряженных компонентов, включая реакции с возбужденными молекулами, атомами, радикалами и гидратированными ионами в газовой фазе и содержит информацию о константах скоростей реакций с указанием на источник. Рабочая база данных формируется на основе исходной базы данных. Важно, что при создании рабочей базы для конкретных расчетов проводился анализ степени влияния компонентов и реакций на кинетику ключевых веществ, после чего оставлялись наиболее важные процессы. Отметим, что в этом отличие от часто используемых баз данных, когда считается, что достоинством является учет всех известных процессов.

Описаны тестовые расчеты, которые позволили обосновать надежность используемых кинетических схем. Тестовые расчеты имеют самостоятельное значение, поскольку была получена новая информация, или получили объяснение известные экспериментальные результаты.

В **Третьей главе** описаны численные модели химических реакторов, которые рассматривались в диссертации. Рассмотрен реактор для удаления вредных примесей в газе, описаны основные приближения и используемые уравнения. Для расчетов процессов химической кинетики использовался программный комплекс «Радикал», в разработке которого принимала участие автор диссертации. Подробно описан алгоритм, позволяющий производить расчеты с переменным числом реакций. Приближенный способ вычисления начальных концентраций компонентов в струйном канале основан на введении  $G$ -факторов.

Представлена, также, модель химического реактора сжатия для задач воспламенения в компрессионном двигателе с инициацией неравновесной плазмой разряда. Модель дает замкнутое описание характеристик рабочего тела, учитывающее наличие массо- и теплообмена между рабочим цилиндром и системами ввода-вывода компонентов рабочей смеси. Модель предполагает использование газофазного топлива, состоящего из метана, этана, пропана, бутана или их смесей. Для расчетов был создан программный комплекс «Дизель». Задача решается в нульмерном приближении. Модель включает в себя части, описывающие различные процессы в двигателе: 1) модели физико-химических процессов в камере сгорания, 2) модели системы газораспределения, включающей внешние системы ввода исходной смеси и вывода продуктов сгорания, 3) кинематической модели системы цилиндр-поршень, 4) модели воздействия электрического неравновесного разряда на поток небольшой массы газа, инжектируемый через специальный порт в камеру сгорания.

В **четвертой главе** представлены результаты моделирования окисления оксидов азота и серы в газофазном химическом реакторе. Целью было определение состава газа на выходе из устройства в зависимости от электрической энергии, вложенной в газ за время пребывания в разрядной камере. Начальные концентрации (концентрации активных компонент, наработанные стримером) рассчитывались по G-факторам. Расчет проводился по программе «Радикал». Рассмотрено влияние различных параметров на результат конверсии и показано, что степень удаления NO из продуктов сгорания зависит в основном от двух величин: от начальной концентрации NO и от полного удельного энерговклада в газ. Автор справедливо считает, что предлагаемая модель взаимодействующих каналов позволяет выявить основные процессы, но вопрос определения исходного состава плазмы стримерных каналов в рамках модели точно не решается. Более того, для корректного моделирования нужно учитывать особенности экспериментальных установок.

Проведено сравнение эффективности импульсно периодического коронного и барьерного разрядов относительно очистки газов от  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_2$  при одинаковых температуры, давлении и исходном составе основного газа и токсичных примесей. Исследовались 3 типа реакторов, использованных в экспериментах. Получено много важных результатов. Но, на мой взгляд, одним из наиболее важных является демонстрация того, что постановка общего вопроса о том, какой разряд лучше (а именно это можно зачастую увидеть в статьях), не имеет смысла. Важна привязка к конкретной экспериментальной установке.

В **Главе 5** рассмотрено влияние добавок  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$  на процесс конверсии  $\text{NO}_x$  в импульсном коронном разряде. Показано, что при одной и той же температуре пропилен в большей степени способствует уменьшению концентрации оксидов азота в процессе очистки, чем этилен. Радикал  $\text{HO}_2$  является основным компонентом, влияющим на уменьшение концентрации NO. Построена детальная кинетика конверсии  $\text{NO}_x$ . Результаты моделирования согласуются с результатами экспериментов.

В этой же главе рассмотрен процесс удаления нафталина в импульсном коронном разряде в азоте и различных смесях. Наибольшее разложение нафталина получено в чистом азоте. Сделан вывод о том, что возбужденные молекулы азота являются основным агентом, определяющим эффективность процесса разложения нафталина. Результаты расчетов находятся в удовлетворительном согласии с результатами экспериментов.

В **Главе 6** рассмотрены результаты моделирования воздействия наносекундного импульсно-периодического разряда на многостадийное воспламенение и отрицательный температурный коэффициент (ОТК) скорости окисления пропан-воздушной смеси. Задачами являлись поиски ответа на вопрос о том, подавляет ли разряд интенсивность холодного пламени или способствует его развитию, а так же, как кинетический механизм ОТК изменяется из-за воздействия разряда?

Для описания горения использовалась разработанная автором кинетическая система реакций, состоящая из 103 компонентов и 700 реакций. Начальные концентрации радикалов, возникающие при воздействии разряда, определялись в приближении постоянного приведенного электрического поля для различных значений удельной вложенной энергии: 0.005-0.05 эВ/молекула. Получено много результатов. Отметим, что впервые было показано, что разряд стимулирует развитие и увеличивает интенсивность холодного пламени, более, чем на 2 порядка уменьшает время задержки воспламенения холодного пламени. Кроме того, показано, что отрицательный температурный

коэффициент полной скорости окисления пропан-воздушной смеси уменьшается, и даже, исчезает с ростом энерговклада.

**В Главе 7** рассматривается возможность управления воспламенением в компрессионном двигателе с гомогенной смесью с помощью высокочастотного коронного разряда. Задача состояла в определении оптимального угла поворота коленвала, чтобы наиболее эффективно и выгодно включать разряд с точки зрения удельного энерговклада, наработки  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ , несгоревших углеводородов, мощности и времени задержки воспламенения относительно верхней мертвой точки в смеси воздуха с топливом ( $90\%\text{C}_3\text{H}_8+10\%\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Использовалась модель реактора сжатия. Предложен новый способ организации горения в цилиндре двигателя HCCI (homogeneous charge compression ignition) с помощью селективного воздействия электрического разряда типа высокочастотной короны на смесь, проявляющей многостадийное воспламенение. В результате инициации разрядом смесь, изначально не воспламеняемая, воспламеняется от сжатия, причем это происходит не из-за нагрева, а вследствие диссоциации молекул топлива и окислителя. Показано, что при определенных значениях энерговклада, неравновесные электрические разряды типа высокочастотной короны способны снижать концентрацию  $\text{CO}$  и несгоревших углеводородов в обедненных топливно-воздушных смесях в двигателе.

**Глава 8** продолжает исследование процессов в компрессионном двигателе с гомогенной смесью при воздействии коронного импульсного наносекундного разряда. В одномерной осесимметричной постановке рассматривается задача о воспламенении и формировании волны горения под воздействием коронного разряда мегагерцовой частоты в условиях переменного давления за счет движения поршня в цилиндре реального двигателя. Учитывались нагрев разрядной области, образование первичных химически активных частиц в результате диссоциации и возбуждения молекул воздуха и топлива, детальная химическая кинетика с учетом многостадийности воспламенения, газодинамические возмущения в процессе горения. Плотности активных частиц и температура в активированной области стримера рассчитывались в двумерном приближении и являлись начальными условиями для моделирования. Расчеты проведены для бедной пропано-воздушной смеси (коэффициент избытка топлива 0.7). Получено много результатов, в частности, показано, что разряд приводит лишь к незначительному нагреву активированной зоны и образованию химически активных компонентов, в основном атомов  $\text{O}$ . Атомы  $\text{O}$ , которые образуют промежуточные долгоживущие компоненты - гидропероксиды, способствующие воспламенению, играют решающую роль в иницировании горения по сравнению с нагревом газа.

Нельзя не отметить и приложения, содержащие большой объем полезных сведений по константам различных процессов.

Диссертация Е.А. Филимоновой суммирует результаты многолетней работы автора и содержит огромный объем информации. Она может стать настольной книгой по механизмам воздействия наносекундных разрядов для решения различных задач для широкого круга исследователей.

Диссертация не свободна от недостатков. Ниже приводятся некоторые из них.

#### **Замечания.**

1. При анализе механизма возбуждения флуоресцентного излучения формальдегида ( $\text{CH}_2\text{O}^*$ ) и формила ( $\text{CHO}^*$ ) рассматриваются только процессы с участием тяжелых

частиц. Но, в пламенах есть электроны с достаточно высокой концентрацией. Почему отбрасывается этот канал возбуждения? Хорошо бы привести спектр излучения.

2. Известно, что в любых углеродсодержащих средах в разрядах наблюдается излучение полос Свана (в том же диапазоне длин волн). Почему это излучение не рассматривается?
3. Термин «Диэлектрический барьерный разряд», пришедший к нам из-за рубежа, режет слух. В отечественной литературе принято название «барьерный разряд», что естественным образом предполагает существование диэлектрического барьера.
4. При моделировании был получен ярко выраженный эффект плазмы на отрицательный температурный коэффициент скорости окисления. Какие есть экспериментальные данные, указывающие прямо или косвенно на такой же эффект подавления отрицательного температурного коэффициента?

Отмеченные замечания не снижают важности и достоверности полученных в диссертации результатов.

Можно выделить **некоторые из основных научных результатов:**

Создание модели газофазного химического реактора для удаления или конверсии токсичных примесей с помощью наносекундного стримерного разряда, учитывающей дискретность подвода энергии, как по времени, так и по пространству. Модель успешно применена для описания большого числа экспериментов в реакторах различной конфигурации с разрядами стримерного типа.

1. Впервые построена кинетическая химическая модель конверсии  $\text{NO}_x$  в продуктах сгорания дизельного двигателя, содержащих в качестве добавок  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$  и показана важная роль возбужденных молекул азота на разложение нафталина в биогазе разного состава.
2. Результаты, связанные с исследованием процессов в цилиндре компрессионного двигателя и влияние на них наносекундного разряда.

Новизна представленных в диссертации результатов не вызывает сомнений и они открывают перспективы для практического применения наносекундных разрядов.

Результаты диссертационной работы могут использоваться в исследовательских, проектных и конструкторских организациях, работающих в области физики и применения низкотемпературной плазмы (ОИВТ РАН, ИРЭ РАН, ИОФ РАН, ИСЭ РАН, МРТИ РАН, ФИ РАН, ИНХС РАН, МГУ, ИХФ РАН, МФТИ, МГТУБ ФГУП «Исток» и др.).

Результаты диссертации докладывались на многочисленных российских и международных конференциях и представлены в 21 журнальных публикациях в международных и российских журналах (в том числе и в высокорейтинговых журналах, индексируемых в WOS и входящих в перечень ВАК РФ), в 7 главах в монографиях.

Диссертация Филимоновой Е.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой получены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение важных научных проблем, связанных с разработкой кинетических механизмов процессов конверсии токсичных примесей, воспламенения и горения при инициации неравновесной плазмой наносекундных разрядов в топливных смесях и продуктах сгорания. Это соответствует всем критериям к докторским диссертациям,

установленным п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» № 842 от 24 сентября 2013 г.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 01.04.08- «Физика плазмы» в части физико-математических наук, а автор диссертационной работы, Филимонова Е.А., заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.08 – Физика плазмы.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Официальный оппонент

И.О. зав. лабораторией "Плазмохимии и физикохимии  
импульсных процессов" ИНХС РАН,  
главный научный сотрудник,  
доктор физико-математических наук

 Ю. А. Лебедев

Сведения о составителе отзыва:

Лебедев Юрий Анатольевич, доктор физико-математических наук, наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), почтовый адрес: 119991, Москва. Ленинский проспект, 29, должность: И.О. заведующего лабораторией, главный научный сотрудник, телефон 8(495)6475927 доб. 322, адрес электронной почты: [lebedev@ips.ac.ru](mailto:lebedev@ips.ac.ru).

Подпись д.ф.-м.н. Ю.А. Лебедева заверяю.

Ученый секретарь ИНХС РАН  
доктор химических наук





Ю.В. Костина

119991, Москва, Ленинский проспект, 29, +7(495) 954-42-75, [julia@ips.ac.ru](mailto:julia@ips.ac.ru)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), +7(495) 955-42-01, [director@ips.ac.ru](mailto:director@ips.ac.ru)