Отзыв

официального оппонента Каленского Александра Васильевича

на диссертацию Слюсарского Константина Витальевича

«Исследование процессов термического окисления и зажигания твердых топлив», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Повышение эффективности сжигания твердых топлив в энергетических установках необходимо для его более экономичного использования. Поэтому приобретает актуальность исследование процесса зажигания в условиях близких к эксплуатационным. Экспериментальное исследование данного процесса протекает при скоростях нагрева порядка тысяч градусов в минуту. В работе предложен способ исследования зажигания твердых топлив в условиях нагрева лазерным излучением, который позволяет удовлетворить данному требованию в лабораторных условиях, что позволяет считать работу **актуальной**.

Цель диссертационного исследования Слюсарского К.В.: определение основных характеристик окисления и установление закономерностей зажигания твердых топлив Кузнецкого и Канско-Ачинского месторождений в условиях различных скоростей нагрева.

Практическая значимость диссертационной работы.

Результаты исследования процессов окисления и зажигания образцов твердых топлив в широком диапазоне скоростей нагрева, в т.ч. характерных для быстропротекающих процессов зажигания топлив в энергетическом оборудовании, а также рассчитанные значения констант формальной кинетики могут быть использованы при разработке нового и модернизации существующего энергетического оборудования. Установленные зависимости времени задержки зажигания от плотности теплового потока и характерные температуры начала и интенсивного окисления позволят определить критические условия зажигания и границы устойчивости горения исследуемых твердых топлив, что дает возможность развития направления лазерного розжига углей и поддержания устойчивого горения в энергетических установках, а также

создании условий пожаро-, взрывобезопасности при добыче топлива в угольных шахтах.

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается использованием общепринятых методов и приемов термического анализа, выполнением принципов построения установок для лазерного воздействия и стандартных способов исследования процесса зажигания.

Диссертация **состоит из** введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 166 странице машинописного текста, содержит 41 рисунков и 13 таблиц, список литературных источников включает 159 наименований.

Автором сформулировано 4 защищаемых положения.

1. Экспериментальная методика определения параметров и исследования процесса зажигания образцов твердого топлива при лучистом нагреве CO_2-лазером в широком диапазоне тепловых потоков.

Результаты, на которых основано первое защищаемое положение, изложены во второй главе диссертации. Методика основана на использовании CO_2-лазера непрерывного действия с электромагнитным затвором для регулировки длительности воздействия. Контроль процесса зажигания осуществлялся методом высокоскоростной фотографии и получения распределения температуры на поверхности с помощью тепловизионного датчика (**вывод 1**). С учетом характерного временного диапазона, в котором лежат процессы лазерного зажигания, использование данного комплекса методов фиксации закономерностей процесса обоснованно. Таким образом, первое защищаемое положение представляется достоверным.

2. Оригинальная методика учета влияния дисперсного состава образцов твердого топлива на вид кинетической функции сжимающегося ядра в процессе окисления при конвективном нагреве. Установлено, что модифицированная модель приводит к увеличению значения коэффициента детерминации по сравнению с оригинальной моделью сжимающегося ядра.

Второе защищаемое положение основано на результатах, приведенных в четвертой главе диссертации. Автором предложено обобщение модели сжимающейся сферы с учетом распределения частиц реагирующего вещества по размерам (**вывод 3**). Выполнен расчет функции отношения суммарной площади

поверхности к исходной площади поверхности образца. Показано, что наличие распределение по размерам приводит к отклонению данной зависимости от степенной зависимости для «монодисперсного случая» (исходная функция). В то же время, рисунки 4.1 и 4.2 не согласуются между собой. Видно, что для антрацита и исходной функции разница составляет около 10%, а для остальных углей разница с исходной функцией практически не заметна. На рисунке 4.2, приведенная разница почти одинакова для всех углей. Судя по виду формул (4.1)-(4.7) рассуждения автора обоснованы, но в представлении численных результатов, на которых основано второе защищаемое положение, есть неточности.

3. Закономерности зажигания исследуемых образцов твердых топлив в широком диапазоне скоростей нагрева. Показано, что с увеличением скорости нагрева образцов твердого топлива вклад гетерогенных реакций окисления углерода в кинетику процесса зажигания увеличивается. Повышение скорости нагрева от 0,1 до ~10^4 °C/c приводит к нелинейному увеличению характерных температур зажигания угольного топлива (в 2–3 раза), а также к уменьшению значений энергии активации.

Данное защищаемое положение основано на результатах, представленных в третьей и четвертой главах диссертации. Автором получены зависимости массы образцов угля от температуры при различных скоростях нагрева от 5 до 30 °C/мин. Показано существование области испарения воды, выделения летучих и окисления коксового остатка. Данные результаты сравниваются с высокоскоростными фотографиями и кинетическими зависимостями температуры, полученными для образцов углей в условиях лазерного зажигания. Именно в случае нагрева лазерным излучением со скоростями до 16000 °C/c автором делается вывод, о значительном влиянии гетерогенных реакций на начальных стадиях процесса, когда уже достигнуты высокие температуры, но еще не началось выделение летучих веществ (с. 94 диссертации). На той же странице автор указывает, что для образцов тощего каменного угля и бурого угля процесс нельзя считать полностью гетерогенным из-за вклада горения летучих веществ. Увеличение скорости нагрева приводит к росту температуры зажигания (таблица 3.6) при объединении данных полученных методами термического анализа и лазерного зажигания (**вывод 2**). Уменьшение энергии активации получено при ее расчете по методам Коатс-Редферна и при сопоставлении результатов численного моделирования кинетики лазерного зажигания с

экспериментом. Данная часть защищаемого положения может быть отнесена к неточной интерпретации полученных результатов.

4. Расчетные значения энергии активации при конвективном и лучистом нагреве исследуемых образцов твердых топлив, которые имеют удовлетворительную сходимость при использовании метода Коатс-Рэдферна и кинетической модели сжимающегося ядра при скорости нагрева 30 °С/мин. Впервые установлено, что значения энергии активации при высокой скорости нагрева соответствуют значениям энергии активации, полученным при использовании моделей распределенной энергии активации в диапазоне степеней конверсии 0,2–0,5 для метода Фридмана и 0,5–0,8 для метода Киссинджер-Акахира-Санроуза.

Результаты, подкрепляющие четвертое защищаемое положение, приведены в четвертой главе диссертации. Автором проведена обработка результатов в рамках односкоростного метода Коадс-Редферна, многоскоростных методов Фридмана и Киссинджера-Акахира-Санроуза, а также модели сжимающегося ядра. Получены зависимости эффективной энергии активации от степени превращения, демонстрирующие ее снижение от 70-120 кДж/моль в области малых степеней превращения до 15-20 кДж/моль в области высоких степеней превращения (**вывод 4**). При этом наблюдается компенсационный эффект: одновременное уменьшение логарифма предэкспонента. Отмечается, что для описания лазерного зажигания требуется введение крайне низкой величины энергии активации, что коррелирует с данными, полученными при обработке результатов термического анализа в области высоких степеней превращения (**вывод 5**). Малая величина энергии активации, по-видимому, связана с диффузионным характером окисления коксового остатка, который не учитывался в математической модели (с. 119-123 диссертации). Таким образом, для обработки результатов термического анализа использованы современные и рекомендованные ведущими специалистами в данной области подходы. Это позволяет считать четвертое защищаемое положение, в целом, обоснованным.

Замечания по работе:

1. Название диссертации охватывает очень большую область исследований, в тоже время в работе представлены результаты по закономерностям окисления и лазерного зажигания углей марок антрацит, тощий и бурый уголь марки 2Б. При этом отдельные экспериментально определенные характеристики состава исследуемых образцов углей не соответствую

классификационным признакам марок углей: влажность для бурого угля, содержание углерода для тощего (полуантрацитного) каменного угля.

2. При исследовании закономерностей взаимодействия интенсивного лазерного излучения с веществом необходимо учитывать возможность экранирования продуктами абляции инициирующего импульса: рассеяние на субмикронных вылетающих частицах, интенсивное поглощение продуктами реакции (в первую очередь молекулами углекислого газа).

3. Во втором защищаемом положении автор утверждает, что учет распределения по размерам частиц угля приводит к существенной разнице с «монодисперсным» случаем. Однако согласно рисунку 4.1 данная разница значима только для антрацита, для остальных она несущественна, в тоже время на рисунке 4.2 максимальное отклонение значений кинетической функции от степени конверсии, учитывающей дисперсный состав, наблюдается для бурого угля.

4. При определении формально-кинетической модели окисления угля автор использует коэффициент детерминации в качестве критерия (например, на странице 108 диссертации). В [Sergey Vyazovkin, Charles A. Wight. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data // Thermochimica Acta 340-341 (1999) 53-68] показано, что в силу погрешностей экспериментальных данных рост коэффициента детерминации при изменении модели выше определенной величины не позволяет сделать выбор между ними, поэтому модели дающие коэффициент детерминации выше некоторой пороговой величины следует считать одинаково вероятными, если нет дополнительных критериев.

5. Присутствуют досадные неточности оформления, ошибки и опечатки:

а) Достоверность результатов обработки экспериментальных данных в ряде случаев не может быть оценена. Не представлены промежуточные графики производных при вычислении зависимости энергии активации от степени превращения в рамках метода Фридмана, отсутствуют графики зависимостей от скорости нагрева по методу Киссинджера.

б) На стр. 84 диссертации написано, что «зажигание образцов антрацита протекает в три стадии: нагрев, выделение газообразных продуктов реакции и зажигание» (очевидно, на второй стадии имелись в виду промежуточные продукты).

в) На страницах 4-5 диссертации есть ряд опечаток: коэффициент теплоотдачи представлен Вт($м^2$ К), теплоемкость в Вт/(м К), объем частиц твердого топлива в $м^2$, на стр. 15 утверждается, что “в России потребление угля в энергетике стабильно увеличивается с 1999 года и в 2015 году составило 92,3 т у.т.”, на стр. 18 опечатка связана автором тепловой теории горения и взрыва (должно быть Н.Н. Семенов) и т.д.

Сделанные замечания имеют частный характер. Диссертация Слюсарского Константина Витальевича содержит решение важной для химической физики задачи: выяснение различий зажигания углей различной степени метаморфизма лазерным излучением ИК диапазона. Результаты диссертации опубликованы в ведущих научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ или приравненных к ним. Работа должным образом апробирована на международных и всероссийских конференциях. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Диссертация удовлетворяет требованиям П. 9 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 и требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Считаю, что Слюсарский Константин Витальевич достоин присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности «01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

15 ноября 2018 года.

А.В. Каленский

650000, Кемерово, ул. Красная, 6, Кемеровский государственный университет, kriger@kemsu.ru

Александр Васильевич Каленский – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры химии твердого тела и химического материаловедения Кемеровского государственного университета.

Подпись Каленского А.В. заверяю
ученый секретарь Ученого совета КемГУ

доцент, к.х.н. Е.А. Баннова