

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации  
Чукаловского Александра Александровича  
на тему:

"ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ВОЗБУЖДЁННОГО В ПЛАЗМЕ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В КИСЛОРОД-ЙОДНЫХ И ВОДОРОД-КИСЛОРОДНЫХ ГАЗОВЫХ ПОТОКАХ",

представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.08 - физика плазмы

Диссертационная работа Чукаловского Александра Александровича посвящена расчетно-теоретическому исследованию кинетики синглетного кислорода ( $СК, O_2(^1\Delta_g)$ ) в кислород-йодных и водород-кислородных газовых средах. Научная проблематика работы связана с исследованием аспектов кинетики синглетного кислорода, интерес к которым сохраняется на протяжении нескольких последних десятилетий применительно к органической химии, атмосферной и плазменной химии, а также физике лазеров, а с недавних пор и физике плазменно - стимулированного горения.

**Целями** диссертационной работы являются исследование и детальное описание кинетических процессов в кислород-йодных и водород-кислородных газовых средах с участием возбуждённых в плазме газового разряда молекул синглетного кислорода, применительно к задачам: 1) повышения эффективности создания инверсии в рабочей среде кислород-йодного лазера с электроразрядной генерацией СК (КИЛ с ЭР ГСК, ЭР КИЛ), 2) разработки детальных кинетических схем для описания воспламенения в водород-содержащих смесях при плазменном инициировании горения.

**Актуальность и научная значимость** темы диссертационной работы связана с тем, что до сих пор очень остро стоит вопрос об эффективности передачи энергии от возбуждённых молекул синглетного кислорода к атомарному йоду в рабочей смеси ЭР КИЛ. Из чего следует необходимость проведения исследований по детализации кинетических процессов, в том числе с участием атомарного кислорода, и установлению механизмов потерь, препятствующих извлечению запасённой энергии из активной среды ЭР КИЛ и по увеличению КПД лазера. Другой актуальной проблемой, которой посвящена диссертация, является разработка детальных кинетических моделей, описывающих физико-химические процессы воспламенения водородсодержащих смесей, при инициировании горения плазмой. Применение СК для плазменного стимулирования горения актуально с точки зрения уменьшения времени воспламенения применительно к гиперзвуковому прямоточному воздушно-реактивному двигателю (ГПВРД). Современные газовые турбины с целью уменьшения температуры в

камере сгорания и понижения выбросов окислов  $\text{NO}_x$  работают на воздушно-топливной смеси с малым содержанием топлива (бедные топливные смеси). При этом возникает проблема стабильного горения в камере сгорания. Решить проблему стабилизации горения можно используя плазменное инициирование. Суть которого заключается в образовании в плазме разряда атомарного кислорода, реакционная способность которого велика, однако при этом образуются окислы  $\text{NO}_x$ . Разрешить это противоречие можно за счет использования для ускорения химических реакций СК, для получения которого в разряде требуется более низкие значения приведенного электрического поля и скорость образования атомов кислорода и азота будет ниже. Исследования процессов с участием молекул СК актуальны, так как имеющиеся на сегодняшний день данные по реакциям и их константам скоростей противоречивы даже для процессов с участием водородсодержащих радикалов и нуждаются в детальной верификации.

**Диссертационная работа состоит** из введения, шести глав, одного приложения и заключения, а также списка цитируемых источников.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертации, описана её структура и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведён подробный литературный обзор экспериментальных и расчетно-теоретических работ исследованию КИЛ с ЭР ГСК. Обосновывается необходимость проведения исследований по детализации кинетических процессов с участием молекул СК и установлению механизмов, препятствующих извлечению запасённой энергии в рабочей среде ЭР КИЛ в целях повышения КПД. В первой главе диссертантом проведен анализ публикаций, посвящённых возможности использования синглетного кислорода для интенсификации воспламенения различных топливных смесей. Сделан вывод об ограниченности имеющегося набора данных об элементарных процессах с участием  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в присутствии водородсодержащих радикалов ( $\text{H}$ ,  $\text{HO}_x$ ), что обосновывает необходимость исследований кинетики реакций СК с этими компонентами для создания адекватной модели воспламенения с участием  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ .

Во второй главе диссертантом дается подробное описание разработанных в ходе работы математических моделей и используемых теоретических методов, описывается методика проведения расчётов. Так для расчётов переноса и смешения реагирующих потоков в рассматриваемых реакторах были разработаны размерные газодинамические - упрощённая диффузионная (квазидвумерная) и двумерная (в  $(r, z)$  - геометрии) модели, а также нульмерная кинетическая модель, учитывающие детальную кинетику кислород-йодных и водород-кислородных смесей. Приводится описание используемых для расчётов моделей различных типов разряда: одномерной модели разряда постоянного тока и двумерной модели СВЧ-разряда, а также используемых кинетических механизмов.

Третья глава диссертации посвящена исследованию процессов с участием СК и нечётного кислорода ( $O+O_3$ ) в среде КИЛ с ЭР ГСК. Выполнено сопоставление расчетных результатов с экспериментальными данными по измерению коэффициента усиления в активной среде лазера с соосной инжекцией потока  $I_2/He$  в поток плазмы кислорода, содержащей СК и другие компоненты. Проведённый детальный анализ выявил основные кинетические процессы, определяющие динамику коэффициента усиления (КУ) и температуры в рассматриваемом диапазоне параметров, а также позволил получить оценку для константы скорости реакции тушения  $I^*(^2P_{1/2})+O \rightarrow I(^2P_{3/2})+O$  при температуре 500 К.

Четвертая глава диссертации посвящена рассмотрению кинетических процессов с участием молекул  $O_2(^1\Delta_g)$  в смесях  $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$  при низких температурах. Диссертантом проведен детальный анализ существующих в литературе данных по кинетическим процессам в смеси  $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$  и их величинам констант скоростей. Основной упор сделан на рассмотрение реакций с гидропероксидными радикалами  $HO_2$ , образующимися в результате химических реакций. Анализ показал, что константа скорости процесса тушения электронно-возбуждённого состояния радикалов  $HO_2^*$  не превышает скорости VT-релаксации, что обусловило необходимость включения реакций с учётом возбуждённых радикалов  $HO_2^*$  в кинетическую схему. Моделирование экспериментальных данных по тушению СК в бедной смеси  $H_2-O_2$ , и временной динамике основных радикалов в смеси с частичной диссоциацией водорода  $H/H_2-O_2/O_2(^1\Delta_g)-He$ , полученных в проточных реакторах при температуре 300 К, продемонстрировало обоснованность предложенной схемы процессов, а также позволило верифицировать константы скоростей кинетических процессов с участием молекул СК и радикалов  $HO_2$ .

В пятой главе с учётом разработанного механизма реакций проведен анализ ряда литературных экспериментальных данных в смесях  $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$  в температурном диапазоне 500 - 1000 К. Проведено сопоставление с экспериментальных данных по длине воспламенения в смеси  $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$  в проточном реакторе с нагретыми стенками. Выявлена роль концентрации нечетного кислорода ( $O+O_3$ ), поступающего в реактор и инициирующего процесс цепного окисления водорода. Продемонстрирована определяющая роль реакции  $H+O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$  в процессе ускорения ветвления цепи и воспламенения  $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$  смеси, а также *впервые* получена оценка скорости этой реакции при температуре 780 К. Помимо этого в главе 5 проведёна верификация предложенной схемы кинетических процессов в смеси  $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$  путем сравнения с литературными экспериментальными данными по тушению молекул СК в бедной  $H_2-O_2$  смеси в экспериментах с использованием ударной трубы. Анализ полученных результатов в области температур выше 800 К и давлений 70 - 90 Тор

продемонстрировал неполноту используемой кинетической модели и необходимость дополнительного исследования возможных новых каналов реакции  $\text{H}+\text{O}_2(^1\Delta_g)\rightarrow\text{products}$ .

Шестая глава посвящена исследованию механизма и возможных новых каналов реакции  $\text{H}+\text{O}_2(^1\Delta_g)\rightarrow\text{products}$  в диапазоне температур 300 - 1000 К. Для объяснения имеющегося расхождения в экспериментальными данными по константам скоростей каналов реакции  $\text{H}+\text{O}_2(^1\Delta_g)\rightarrow\text{products}$  диссертантом был предложен *новый* канал этого процесса с учётом взаимодействия нижних электронных состояний  $^2\text{A}'$  и  $^2\text{A}''$  молекулы  $\text{HO}_2$  за счёт эффекта Реннера-Теллера, а также дано объяснение высокой вероятности спин-запрещённой реакции тушения СК на атомах Н. Анализ литературных экспериментальных данных в широком диапазоне температур позволил определить температурную зависимость константы скорости реакции  $\text{H}+\text{O}_2(^1\Delta_g)\rightarrow\text{O}+\text{OH}$ . *Впервые*, на основе сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными, полученными на установке с использованием ударной трубы, выполнена оценка константы скорости реакции  $\text{H}+\text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2(^2\text{A}', ^2\text{A}'') + \text{M}$  при температуре 1000 К и давлении 70 – 90 Тор. В конце главы даны рекомендации по использованию констант скоростей для трех каналов реакции  $\text{H}+\text{O}_2(^1\Delta_g)\rightarrow\text{products}$  в кинетических схемах в зависимости от температуры и давления газа.

В **Приложении** приведено детальное описание проведённых диссертантом тестов и процедуры верификации используемой в расчётах модели термического воспламенения смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$  в широком диапазоне давлений и температур.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертации.

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и подтверждает высокий научный уровень квалификации соискателя. Работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК, написана грамотно и ясным физическим языком, представляет собой законченное и логически выстроенное научное исследование.

Представленные в диссертации результаты являются **новыми**. В частности, разработанная модель кинетических процессов в смесях  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$ , представляет ценность для дальнейших работ по созданию детальной плазмохимической модели воспламенения в различных топливо-содержащих смесях ( $\text{H}_2\text{-O}_2/\text{воздух}$ ;  $\text{C}_x\text{H}_y/\text{воздух}$ ).

**Достоверность** полученных в работе результатов обусловлена обоснованностью применяемых теоретических методов и математических моделей, а также согласием полученных с использованием разработанных моделей результатов с различными экспериментальными данными опубликованными в литературе. Результаты работы доложены на научных семинарах, апробированы на ведущих всероссийских и международных конференциях, опубликованы в высокорейтинговых реферируемых научных изданиях. Представленные в работе выводы и научные положения являются **обоснованными**.

В диссертации есть неточности и опечатки:

- 1) В пункте 6 основных результатов и выводов приведена температурная зависимость скорости реакции  $H + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O + OH$ . Она отличается от используемой автором в Главе 5 (Таблица 5.1, реакция R3a) для описания процесса воспламенения водород-кислородной смеси. Комментариев по этому поводу в диссертации нет.
- 2) На Рис. 6.15 диссертации не хватает обозначений к приведенным расчетным кривым.
- 3) На стр.15 автореферата ошибочно дана ссылка на Рис. 6.
- 4) В ссылке 259 нет тома журнала и страницы цитируемой работы. Ссылки 295 и 296 приведены не полностью.

Однако, сделанные замечания не сказываются на общей положительной оценке работы Чукаловского Александра Александровича, которая представляет собой законченное научное исследование, имеющее высокую научную значимость и оригинальность.

Автореферат работы Чукаловского А. А. полностью соответствует содержанию диссертации. Полученные им результаты в полном объеме опубликованы в научных журналах и представлены на научных конференциях. **Личный вклад** автора не вызывает сомнений. Автор демонстрирует высокую научную квалификацию как при разработке математических моделей и проведении расчётов, так и на этапах интерпретации полученных результатов и выводов.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что представленная к защите диссертационная работа Чукаловского Александра Александровича удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, а сам диссертант заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.08 - физика плазмы.

Ведущий научный сотрудник отдела кинетики и оптики низкотемпературной плазмы ГНЦ РФ ТРИНИТИ  
кандидат физ.-мат. наук, с.н.с

Подпись Кочетова И. В. удостоверяю,  
Ученый секретарь ГНЦ РФ ТРИНИТИ



Handwritten signatures in blue ink, including the signature of I.V. Kochetov and A.A. Ezhov.

Кочетов И.В.

Ежов А.А

Кочетов Игорь Валерианович, ведущий научный сотрудник АО "Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований", Адрес: Россия, 142190, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушкиновых, вл. 12, тел. 8-(495)-851-88-20, E-mail: kochet@triniti.ru.