

Коршунова Алексея Михайловича

ПОЛИМЕРНЫЕ ПЕНЫ И ВСПЕНЕННАЯ ЭМУЛЬСИЯ: НУКЛЕАЦИЯ
ПУЗЫРЕЙ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ГОРЕНИЕ

представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по
специальности 1.3.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника

Актуальность темы диссертации. Современные технологии энергосбережения, утилизация бытовых и промышленных отходов, процессы химического производства и биологического синтеза широко используют вспененные материалы. Развитие технологий приготовления вспененных материалов, обеспечивающих заданную структуру пен, их прочностные и теплофизические свойства, является важным научным и практическим направлением. В первой части диссертационной работы А.М. Коршунова рассмотрены методы управления структурой вспененных пенопластов, получающихся в экструдере оригинальной конструкции, предложенной автором диссертации. Предложена простая и эффективная конструкция, позволяющая регулировать внутреннюю структуру пен. Вспенивание растворенного газа в расплаве полимера происходит в результате нуклеации пузырьков из пересыщенного раствора. Это направление диссертационного исследования имеет несомненное научное и практическое значение.

Во второй части диссертационной работы изучается уникальное, открытое автором диссертации, новое явление – сжигание вспененной суспензии углеводород – вода. Причем объемное содержание воды существенно больше, чем углеводорода. Открытое явление имеет большое научное и практическое значение, связанное с утилизацией последствий техногенных аварий, например, разлива нефти на поверхности водоемов.

Несомненно, направления экспериментальных исследований в диссертационной работе А.М. Коршунова являются актуальными.

Наиболее существенные принципиально новые научные и практические результаты диссертации. В диссертационной работе можно выделить ряд результатов, представляющих как научный, так и практический интерес.

1. Для технологии получения пенопластов разработана новая конструкция экструдера, позволяющая управлять внутренней структурой вспененной массы, за счет влияния на интенсивность процессов нуклеации пузырьков из пересыщенного раствора и коалесценции пузырьков в элементах формирующего устройства. Изучено влияние добавок микропорошка (талька) на динамику образования вспененной массы и ее пористую структуру.
2. Исследовано принципиально новое явление – горение вспененной эмульсии углеводород – вода при существенном содержании воды в первоначальной эмульсии.
3. Результаты изучения различных режимов горения вспененной эмульсии: ускоренного, автоколебательного, распространение волн детонации. Классификация и определение границ различных режимов горения вспененной эмульсии углерод – вода.
4. Результаты исследования детонационных режимов в водород – кислородной вспененной массы с микропузырьками газа. Экспериментальное изучение уникальных явлений микродетонации в пузырьках и развития детонационной волны во вспененной среде.
5. Результаты исследования режимов горения вспененной эмульсии углерод – вода, когда во вспенивающем газе присутствует водород.
6. Результаты исследования процессов горения вспененной эмульсии в присутствии микрочастиц твердой горючей биомассы.

Достоверность результатов диссертации. Основной методологией диссертационного исследования является эксперимент. Достоверность результатов экспериментального исследования основывается на использовании современных методик измерения на современной сертифицированной аппаратуре. Свидетельством корректности полученных экспериментальных данных является также повторяемость результатов опытов. К сожалению, в тексте отсутствуют подробные описания методики измерения скоростей пламени на интервалах времени порядка 1мс. Непонятно, что подразумевается под термином «фронт пламени»? Нет описания методики измерения среднего размера микрокапель во вспененной эмульсии, хотя эти результаты используются при анализе скорости горения.

Нет анализа величины систематической ошибки измерений и точности измерений. Не представлены фотографии экспериментальных стендов.

Почти половина текста диссертации состоит из теоретических моделей, построенных по методологии сорокалетней давности. Эмпирическая основа этих моделей, а также отсутствие сопоставления с экспериментальными данными диссертации, не позволяют

однозначно утверждать о корректности и непротиворечивости описанных теоретических положений.

Практическая значимость результатов диссертации. Результаты экспериментальных исследований диссертации могут быть использованы при разработке технологии получения твердых пенопластов для теплоизоляции.

Данные экспериментального изучения принципиально нового явления – горения вспененной углеводородной эмульсии при существенном объемном содержании воды имеют существенное практическое значение при утилизации последствий техногенных аварий. Результаты изучения режимов горения вспененных эмульсий с добавками водорода представляют интерес при оценке пожаробезопасности. Для решения проблемы утилизации бытовых и промышленных отходов имеют значение данные по горению торрефицированного органического топлива, смешанного со вспененной эмульсией углеводородов.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, двух частей, заключения и списка литературы. Первая часть состоит из двух глав, вторая часть – из семи глав. Текст диссертации составляет 258 страниц, включая 119 Рисунков и 1 таблицу. Список цитируемой литературы содержит 411 наименований. Следует отметить, что из 258 страниц текста, более 60 страниц занимает список обозначений и литературы (195 – 258).

Автореферат соответствует тексту диссертации, отражает основные результаты работы, ее новизну и положения, выносимые автором на защиту. Следует отметить, что автореферат отражает именно экспериментальные достижения работы и дает представление о новизне и уникальности проведенных исследований. По сравнению с авторефератом текст диссертации перегружен сложными полужемпирическими непроверяемыми моделями, мало объясняющими суть явлений, загромождающими изложение и существенно сократившим объем необходимых сведений о методике эксперимента и оценке точности измерений.

Также отметим, что автор ни в автореферате, ни в тексте диссертации не защищает и не декларирует новизну теоретических оценок, занимающих половину текста диссертационной работы.

По материалам диссертации опубликованы одна монография, 31 научная работа в ведущих российских и зарубежных рецензируемых научных журналах из перечня ВАК.

Большинство публикаций входят в международные системы цитирования Web of Science/Scopus. Результаты работы неоднократно докладывались на престижных международных и российских конференциях.

Во введении обосновывается актуальность диссертационного исследования, его новизна и методология исследований.

Диссертация состоит из двух частей, что обусловлено различной природой вспениваемых материалов, их различными физическими свойствами и способами практического использования.

В первой части представлены результаты исследования процессов вспенивания полимерных пенопластов. Излагаются основы экструзионного метода, предложенного автором диссертации. В формующее устройство подается пересыщенный газом раствор полимера. В результате движения валов в плоскощелевом канале происходит активная нуклеация пузырьков и их рост. Расположение начала активной стадии образования пузырьков из полимерного раствора в формующем устройстве определяет внутреннюю структуру образующейся пены. Отмечается существенная зависимость прочностных свойств пенопластов от внутренней структуры пены. Высказана гипотеза, что распределение пузырьков в пене регулируется двумя факторами: нуклеацией пузырьков в объеме и коагуляцией пузырьков в результате их роста и относительного движения. Исследовано влияние концентрации газа, частоты и направления вращения валов на структуру пены. Изучено влияние микрочастиц талька на место расположения начала процесса вспенивания массы полимера. Сделан вывод о том, что предпочтительно, чтобы процесс интенсивного вспенивания находился не внутри формующего элемента, а на выходе их сопла. Исследовано влияние талька на структуру пузырьковой системы. Изучено влияние размера выходного отверстия формующего устройства на структуру пены. Представлены результаты измерения вязкости полимерных растворов от сдвиговых напряжений. Изучено влияние температуры и саморазогрева вспенивающейся массы в результате работы вязких напряжений.

Во второй части представлены результаты исследования горения во вспененных эмульсиях углеводород – вода при вспенивании кислородом. Вспенивание осуществляется химическим путем в результате разложения перекиси водорода. Представлены термодинамические критерии стабильности пены на основе анализа коэффициентов поверхностного натяжения.

В главе 2.1. описан режим медленного горения. Представлены графики зависимости скорости горения вдоль координаты трубки. Высказана гипотеза о конвективно-

диффузионном режиме горения микрокапель. Дальнейшие теоретические оценки мало чем отличаются от горения отдельной микрокапли и теории теплового взрыва Н.Н. Семенова.

В этой же главе представлены результаты экспериментального наблюдения ускоренного режима горения. Непонятно, как измерена скорость пламени на временах порядка 1мс. Нет четкого описания экспериментальной методики измерения скорости пламени. Непонятно, что такое фронт пламени. Нет оценки точности измерения фронта пламени. Высказана гипотеза о взрывном характере распада перегретых капель воды. Нет описания методики измерения скорости пламени на интервале времени 1мс.

Обнаружен автоколебательный режим горения. Исследована зависимость скорости горения от содержания углеводорода. Исследован режим воспламенения – погасания. Изучено влияние неактивного оксида магния на динамику горения вспененной эмульсии. Описание методики эксперимента отсутствует.

Глава 2.2 посвящена горению вспененной эмульсии при повышенном содержании воды. Обнаружено, что скорость горения имеет максимум при некоторой концентрации углеводорода. Как всегда, предложена полуэмпирическая модель с большим количеством подгоночных констант. Все равно ничего сравнивать с экспериментом не надо. Вероятно, ценность представляет сама процедура построения модели. На рис. 2.2.3 представлена зависимость среднего размера капель гептана. Непонятно, как определялся средний размер капель. Ни методики изменения, ни описания процедуры осреднения нет. Исследован режим возникновения автоколебаний и раскрыта «Сущность этого явления».

В главе 2.3. рассмотрены механизмы управления скоростью распространения пламени во вспененной эмульсии. Обнаружено, что скорость распространения пламени заметно увеличивается с ростом диаметра трубки и имеет максимум при некоторой концентрации углеводорода. Исследовано влияние спирали Щелкина на скорость распространения пламени. Хотя в литературе первоначально спираль Щелкина использовалась для изучения внутренних препятствий на распространение волн детонации. Показано, что загромождение потока приводит к раннему погасанию пламени. Исследовано влияние добавок микрочастиц на скорость распространения пламени. Представлена полномасштабная эмпирическая модель влияния микрочастиц, которая все объясняет. Изучено влияние стабилизатора пены на горение вспененной эмульсии. Описан механизм эффекта Гиббса – Марангони, управляющей динамикой изменения микроструктуры пены. Обсуждается практическая ценность полученных результатов с точки зрения утилизации последствий аварий при разливе нефтепродуктов.

В главе 2.4. рассмотрено влияние способа приготовления вспененной эмульсии на параметры среды, способствующие эффективному горению. Используют различные типы

мешалок, ультразвуковое диспергирование эмульсии. С точки зрения увеличения скорости распространения пламени механическое диспергирование является более эффективным, чем ультразвуковое.

В главе 2.2.5. Изучается горение микрочастиц биомассы, взвешенной во вспененной эмульсии. Представлены фотографии этой вспененной среды. Исследовано влияние размера микрочастиц на кратность пены. Описаны результаты изменения скорости горения вспененной эмульсии с микрочастицами древесного угля. Представлена эмпирическая модель горения эмульсии в пене с микрочастицами угля.

Глава 2.6. посвящена изучению детонации в водород кислородной вспененной пене с микропузырьками. Есть схема экспериментального стенда. Как можно измерить на 270 мм трубке скорость детонации порядка 4000 м/с? По какому критерию измерялась скорость волны детонации? Рис. 2.6.3 скорость пламени меняется на 500 м/с за время порядка 0.02 с. Результаты экспериментов свидетельствуют о безграничных экспериментальных возможностях без анализа точности измерений. Как всегда, высказана оправданная гипотеза о том, что форма пламени является солитоном. Непонятно, что это дает? Все равно никаких уравнений нет. При описании микродетонации в пузырьках можно упомянуть статью Р.И. Нигматулина и др. в УФН (2014). Объяснение саморазогревания микропузырьков при их схлопывании оригинальное и эффект значительный. Дальше идут полуэмпирические оценки, которые в экспериментальной работе самому диссертанту непонятны.

Глава 2.7. посвящена изучению горения во вспененной водород – кислородной смесью газов эмульсии гептан – вода. Ожидается, что в этой смеси будет меньше образования сажи и оксидов азота вследствие снижения температуры горения. Исследована зависимость скорости горения от концентрации гептана и различного состава смеси кислород – водород. Показано, что амплитуда осцилляций скорости пламени достигает 2000 м/с при частоте колебаний порядка 0.1 мс. Как можно измерить подобное изменение, что подразумевается под фронтом пламени? Обнаружено явление спинового горения. Если фронт пламени – это измерение скорости лидирующей точки пламени, то это не означает, что температура в этой точке максимальна. Исследовано явление возникновения псевдотурбулентности при распространении пламени. Предложена полуэмпирическая модель, не опирающаяся на предыдущие модели. Это оказалось пламя в пористой среде. Эта полуэмпирическая модель все и объяснила.

В заключении сформулированы основные выводы и достижения диссертационной работы. Заключение отражает основные экспериментальные результаты работы, которые посвящены изучению принципиально нового явления, связанного с горением вспененных

эмульсий углеводород вода при высокой концентрации воды. Исследован ряд принципиально новых явлений, в ранее неизученной области состояния многофазных смесей в условиях химических превращений. Эта часть работы представляет несомненное фундаментальное научное и практическое значение.

По работе имеются замечания.

В диссертации можно выделить два направления исследований, неравнозначных по ценности и корректности представленных результатов. Результатами, представляющими несомненный фундаментальный научный и практический интерес, являются методы управления структурой пен и данные экспериментальных исследований процесса горения во вспененных углеводород – водяных суспензиях.

В диссертационном исследовании также представлен большой набор полуэмпирических оценок для объяснения экспериментально зарегистрированных явлений.

Ниже будут представлены замечания отдельно для обоих типов результатов.

Замечания по экспериментальной части диссертационной работы.

1. При описании экструзионного метода вспенивания необходимо дать небольшой обзор существующих аппаратов для получения вспененных пенопластов. Первый патент по экструзионному методу вспенивания полистирола был получен в 1931 г.
2. При демонстрации экспериментальных результатов следует приводить фотографии экспериментальных стендов и подробно описывать методики измерения и обработки экспериментальных данных. Это относится не только к процессу получения пенопластов, но и к исследованию процесса горения вспененных эмульсий.
3. Необходимо привести результаты анализа точности измерений. Особенно это касается измерения скорости фронта пламени. Вообще из текста диссертации непонятно что подразумевается под скоростью пламени. Если, как указано главе 2.7, это скорость лидирующей точки, то это случайный процесс. Непонятно, проводится регистрация скорости выделенной микрочастицы или любой точки среды с максимальной яркостью. Либо метод Лагранжа, либо метод Эйлера. Если лидирующая точка – это скорость пламени, то критерий – это яркость точки «на глаз» или по показаниям измерительной аппаратуры?

4. Возможно, что обнаруженные колебания фронта пламени с амплитудой до 2000 м/с при частоте колебаний порядка 0.1 мс являются тепловыми флуктуациями, которые всегда присутствуют в двухфазных системах при высоких температурах.
5. Следовало провести частотный анализ флуктуаций смещения фронта пламени и флуктуаций скорости распространения пламени. Результаты этого анализа позволили бы выделить энергоемкие флуктуации и установить, не являются ли измеренные высокочастотные колебания просто белым шумом.
6. В тексте есть рисунки со средним размером капель (например, рис. 2.2.3). Совершенно непонятно какова методика измерения капель и оценки среднего размера. Как велика величина дисперсии измерений размера капель. Это капли в эмульсии или капли, взвешенные в потоке газа.
7. Непонятно, что обозначает гладкая красная линия на рисунке 1.1.3. Если это функция плотности вероятности распределения пузырей по размеру, то нужно указать способ ее появления, необходимо описать методику осреднения и способ математической обработки эмпирической ФПВ. Эмпирическая ФПВ как правило имеет ступенчатую структуру.
8. Явление горения и детонации исследованы в трубках небольшого диаметра. Что будет при переходе к трубкам большего диаметра. Насколько устойчива форма воспламененной массы по отношению к поперечным возмущениям?
9. На рис. 1.2.21 представлены зависимости коэффициента вязкости различных смесей углеводородов. Непонятно, как получены эти данные и кем. Поскольку измерение вязкости неньютоновских сред представляет значительные сложности и существуют различные методики измерения и обработки опытных данных.
10. На рис 2.3.6 в тексте диссертации нет расшифровки обозначений А, В, С. Непонятно каковы концентрации оксида магния в различных режимах горения пены.

Замечания по теоретическим оценкам.

Общее замечание к теоретическому сопровождению текста диссертации. Диссертационная работа – экспериментальная. Автор диссертации высококвалифицированный ученый, владеющий самыми современными и уникальными методами экспериментальных исследований в физике многофазных вспененных материалов с учетом химических превращений. Однако, объем теоретического сопровождения достигает половины текста диссертации, что привело к существенно сокращению необходимой части текста, в которой следовало бы тщательно описать

экспериментальные установки, методики эксперимента, анализ точности экспериментальных данных. Это принципиально важно для иллюстрации достоверности исследованного автором диссертации нового физического явления.

11. В обзорной монографии *Foam, Extrusion, Principles and Practice (Second Edition)* Edited by S.-T. Lee and Chul B. Park, CRC Press Taylor & Francis, 2014 приведены фотографии вторичного появления микропузырьков вблизи достаточно крупных ранее возникших пузырей за счет флуктуаций давления. Этот механизм объясняет процессы дополнительного интенсивного взрывного роста вспененной массы. Процесс механической коагуляции, предложенный в диссертации и являющийся аналогом простого столкновения пузырьков в пенах, не реализуется. Процесс слияния пузырей – это сложное гидродинамическое явление, связанное с дренажем жидкости в жидкой пленке между пузырьками. Это может занимать много времени по сравнению с временем формирования пены (См., например, *Foam and Foam Films, Theory, Experiment, Application*. Dotchi Exerowa, Pyotr M. Kruglyakov. Elsevier, 1998).
12. Современная теория вспененных материалов не опирается на аналогии с теориями двух и трехфазных сред с разделенными фазовыми границами типа пузырьки в газе. Современные методы описания вспененных сред базируются на идеях неравновесной термодинамики и функциональной теории самосогласованного поля (см., например, Yeongyoon Kim, et al. *Origins of the failure of classical nucleation theory for nanocellular polymer foams*. *Soft Matter*, 2011, 7, 7351). Здесь можно привести аналогию, например, с расчетами силы трения шариков в вязкой среде. Для силы сопротивления одиночного шарика есть решение Стокса и опытные данные. Для системы шариков при сравнительно небольшой объемной концентрации в течении справедливы поправки Эйнштейна и их различные модификации. Но когда шарики насыпаны в контейнер, через который продувается газ, физика в результате коллективных эффектов принципиально меняется и используют формулу Козени – Кармана. В этом случае физическая система относится к другой области науки.
13. Предложенные в диссертации теоретические модели для объяснения наблюдаемых экспериментальных эффектов, построены по аналогии течения изолированных пузырьков в жидкости. Модели не соответствуют коллективным взаимосвязанным эффектам в пенах и не могут претендовать на удовлетворительную интерпретацию экспериментальных результатов. В модели

входит такое количество эмпирических параметров, что замкнуть их не представляется возможным.

14. На рисунках 2.1.21 и 2.2.6 представлено удовлетворительное согласие результатов расчета по теоретическим моделям с экспериментальными данными. Если к экспериментальным данным претензий нет, то совершенно непонятно, что это за «модели». Какие константы моделей, из каких уравнений состоят. Согласие с экспериментом довольно приличное и хотелось бы более подробно познакомиться с этими теоретическими достижениями.
15. При описании детонации в микропузырьках следует упомянуть работу Нигматулин Р.И. и др. О термоядерных процессах в кавитирующих пузырьках. УФН. 2014. Т. 184. №9. Теоретическое объяснение детонации внутри микропузырьков в этой работе значительно более ясное, последовательное и более современное, чем в диссертации.
16. На стр. 25 и 26 приведены оценки интегралов, которые без явного указания на тип подынтегральной функции, с точки зрения прикладной математики выглядят ошибочными.
17. Во всех теоретических построениях, связанных с интерпретацией горения во вспененных эмульсиях, отсутствует передача тепловой энергии за счет излучения. Необходимо дать обоснованную аргументацию этому существенному упрощению.
18. Подход, использованный для оценки скорости горения во вспененной диффузии – это слегка модернизированный метод, сочетающий теорию теплового взрыва Н.Н. Семенова и уравнение конвективного переноса тепла. Здесь нет коллективных эффектов, присущих такому сложному и взаимосвязанному образованию как пена.
19. Метод описания возникновения колебательных режимов горения (рис. 2.1.16), основанный на интерпретации итерационного решения трансцендентного алгебраического уравнения требует более весомой аргументации, чем это сделано в тесте диссертации. В современной практике условие возникновения автоколебательных режимов ищется на основе анализа малых возмущений.

Основную ценность работы представляют результаты экспериментального исследования процессов тепло и массопереноса при экструзионном формировании пенопластов и при горении и детонации вспененных эмульсий углеводород – вода. Сделанные замечания по этой части работы, в принципе, не влияют на положительную

оценку защищаемых результатов диссертационного исследования. Замечания могут быть обсуждены на заседании диссертационного совета в ходе защиты диссертации. Полуэмпирические модели можно рассматривать с точки зрения попытки первоначальной интерпретации обнаруженных диссертантом уникальных экспериментальных результатов.

Диссертация Алексея Михайловича Коршунова является научно-квалификационной работой, в которой представлены результаты экспериментального исследования процессов тепло и массопереноса при горении вспененных эмульсий углеводород – вода. Совокупность результатов исследований диссертационной работы можно квалифицировать как крупное научное достижение, практическое использование которого вносит значительный вклад в развитие страны, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Автор диссертации Алексей Михайлович Коршунов заслуживает ученой степени доктора технических наук по специальности 1.3.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Доктор технических наук, профессор
Профессор кафедры «Прикладная математика»
Факультета фундаментальных наук
Московского государственного технического университета
им. Н.Э. Баумана (Национальный исследовательский университет)

Деревич

01.12.2021

Игорь Владимирович Деревич

Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана)
Место нахождения	РФ, 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
Почтовый адрес	РФ, 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
Телефон организации	+7 (499) 263-6391
Адрес электронной почты; адрес официального сайта организации	bauman@bmstu.ru http://www.bmstu.ru

Подпись Деревича И.В. заверяю:

[Подпись]

А. Г. МАТВЕЕВ

ЗАМ. НАЧ. УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ

