

УДК 535.4:536.46

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННОГО ГОРЕНИЯ СУСПЕНЗИИ НАНОЧАСТИЦ БОРА В ИЗОПРОПАНОЛЕ

© 2022 г. Е. В. Бармина<sup>1</sup>, М. И. Жильникова<sup>1</sup>, К. О. Айыыжы<sup>1,\*</sup>, В. Д. Кобцев<sup>1</sup>,  
Д. Н. Козлов<sup>1</sup>, С. А. Кострица<sup>1,\*\*</sup>, С. Н. Орлов<sup>1</sup>, А. М. Савельев<sup>1</sup>,  
В. В. Смирнов<sup>1,\*\*\*</sup>, Н. С. Титова<sup>1</sup>, Г. А. Шафеев<sup>1,\*\*\*\*</sup>

Представлено академиком РАН В.И. Коновым 29.11.2021 г.

Поступило 29.11.2021 г.

После доработки 29.11.2021 г.

Принято к публикации 02.12.2021 г.

Методом КАРС-спектроскопии экспериментально исследовано распределение температуры в пламени при диффузионном горении в кислороде изопропанола и изопропанола с наночастицами бора с концентрацией 0.5% по массе. Обнаружено, что добавка наночастиц бора в топливо приводит к увеличению температуры во фронте пламени на 150 К.

*Ключевые слова:* наночастицы, композитное топливо, бор, КАРС-спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S2686740022010035

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время проявляется большой интерес к исследованиям горения суспензий наночастиц алюминия и бора в углеводородах. Как алюминий, так и бор превосходят углеводороды по объемной теплоте сгорания, а бор приблизительно в 1.5 раза превосходит их и по удельной массовой теплоте сгорания [1]. Эти качества, наряду с малой токсичностью наночастиц алюминия и бора и возможностью их промышленного производства, позволяют рассматривать суспензии наночастиц алюминия и бора в углеводородах как перспективные энергоемкие композитные топлива.

К настоящему времени накоплен достаточно большой объем экспериментальных данных о горении суспензий наноалюминия. Эксперименты показали, что наноалюминий не только способствует повышению теплоты сгорания, но и обеспечивает промотирование (увеличение скорости и температуры) горения углеводородов, а также приводит к появлению таких интересных особенностей этого горения, как, например, повышение

полноты сгорания и расширение пределов воспламенения [2–7].

Горение суспензий наночастиц бора изучено пока в гораздо меньшей степени. Однако даже первые эксперименты по горению наночастиц бора в углеводородных пламенах горелок с предварительным смешиванием показали перспективность перехода в диапазон наноразмеров с точки зрения повышения полноты сгорания бора. Известно, что частицы бора обычных размеров трудно сжечь с высокой полнотой. Для воспламенения частицы требуется удаление окисного слоя, что возможно лишь при высоких температурах [8]. Эксперименты с горением наночастиц бора в пламенах с предварительным смешиванием показали возможность сжигания наноразмерного бора с полнотой, близкой к 100% [9, 10]. Однако в этих экспериментах на горелках с предварительным смешиванием наночастицы вводились непосредственно в горячие продукты сгорания, что, очевидно, способствовало быстрому удалению окисного слоя. В реальных энергоустановках с диффузионным сжиганием топлива процесс воспламенения наночастиц может иметь особенности, связанные с тем, что в диффузионном пламени существуют факторы, как способствующие, так и препятствующие удалению окисного слоя. Удалению окисного слоя содействует, прежде всего, диффузия со стороны фронта пламени водяных паров, которые, вступая в реакцию с окисным слоем, вызывают его истончение. С другой стороны, от фронта пламени в свежую смесь диффундируют и окислители, что

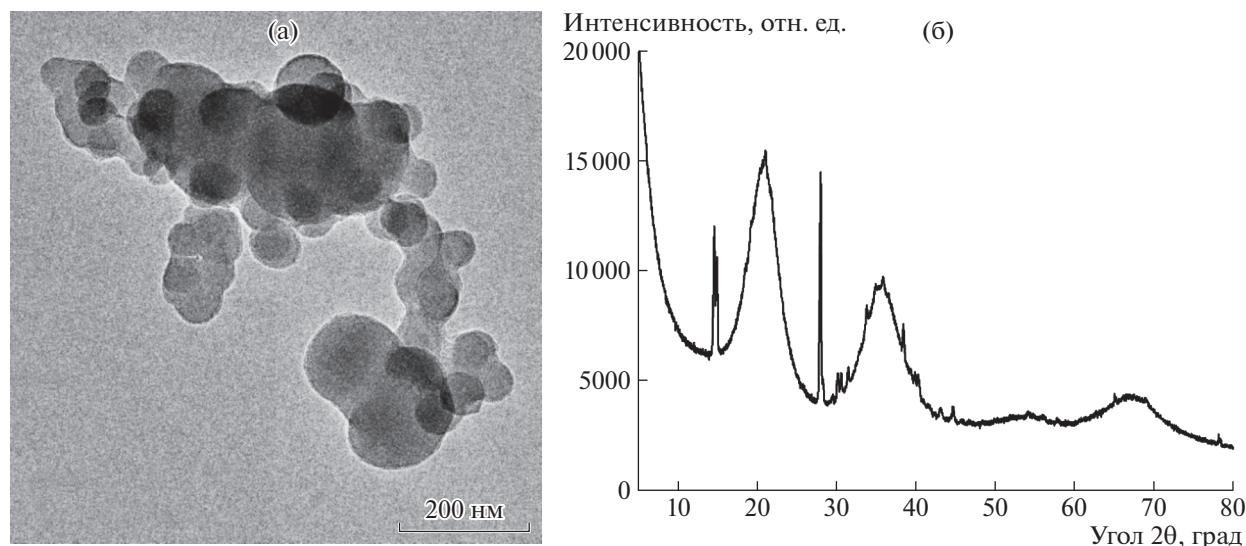
<sup>1</sup> *Институт общей физики им. А.М. Прохорова  
Российской академии наук, Москва, Россия*

\**E-mail: aiyyzhy@phystech.edu*

\*\**E-mail: sergey.kostritsa@gmail.com*

\*\*\**E-mail: vvs@kapella.gpi.ru*

\*\*\*\**E-mail: shafeev@kapella.gpi.ru*



**Рис. 1.** а – Изображение использованных в работе частиц бора в просвечивающем электронном микроскопе. б – Рентгеновская дифрактограмма частиц бора,  $2\theta$  – угол рассеяния.

ведет к нарастанию слоя окиси. Поэтому было бы преждевременным обобщать результаты экспериментов по сжиганию наночастиц бора в пламени горелки с предварительным смешиванием на диффузионное горение суспензий наночастиц бора. Необходимо отдельное экспериментальное исследование, которое позволило бы выявить наиболее специфические особенности диффузионного способа сжигания суспензий наночастиц бора. Такое исследование, очевидно, не может быть выполнено в рамках отдельно взятого эксперимента, ввиду малой изученности природы горения суспензий наночастиц бора и должно включать в себя целую серию разнообразных опытов. Цель настоящей работы – создание и апробация экспериментальной установки для диффузионного сжигания суспензий наночастиц бора в изопропанолe и определение температурных полей в ламинарном диффузионном пламени чистого изопропанолa и изопропанолa с добавками наночастиц бора.

### ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования диффузионного горения комбинированного топлива, состоящего из изопропанолa ( $C_3H_8O$ ) и наночастиц бора, использовался порошок бора промышленного производства. Вид частиц порошка в просвечивающий электронный микроскоп и их рентгеновская дифрактограмма показаны на рис. 1.

Из изображения в микроскопе видно, что отдельные наночастицы бора представляют собой сферы диаметром не более 50 нм; вне жидкости они проявляют тенденцию к агрегации,

отчетливо заметной на изображении. Широкие пики дифрактограммы показывают, что наночастицы бора являются аморфными. В то же время, в них наблюдается присутствие кристаллической фазы гидроксида бора  $B(OH)_3$ , который характеризуется хорошо различимыми узкими пиками: двумя интенсивными – при углах рассеяния  $2\theta = 14.6^\circ$ ,  $15.0^\circ$  и  $2\theta = 28.0^\circ$ , а также несколькими слабоинтенсивными – при  $2\theta = 30^\circ-34^\circ$  и  $2\theta = 43.2^\circ$  [ICDD PDF-2 00-030-0199]. Суспензия таких частиц в изопропанолe остается стабильной в течение нескольких часов, что достаточно для проведения экспериментов.

Геометрические параметры используемых в экспериментах частиц определялись с помощью измерительной дисковой центрифуги CPS DC2400. На рис. 2 показаны распределения массы и числа частиц по их диаметрам в суспензии в изопропанолe с концентрацией бора 0.2 мг/мл, или массовой концентрацией 0.025%.

Видно, что распределения бимодальны, и при этом большая часть (99%) массы бора сосредоточена в крупных частицах с диаметрами порядка 750 нм. В то же время, число частиц имеет размеры менее 10 нм. Число крупных частиц мало (<0.1%), и в распределении они видны только при логарифмическом масштабе.

Диффузионное горение исследуемых образцов жидкого топлива осуществлялось с использованием горелки непрерывного действия, в которой парогазовая смесь испаренного топлива с газом-носителем азотом ( $N_2$ ) при температуре  $200^\circ C$  подавалась в спутный поток кислорода ( $O_2$ ) через сопло прямоугольного сечения с размерами

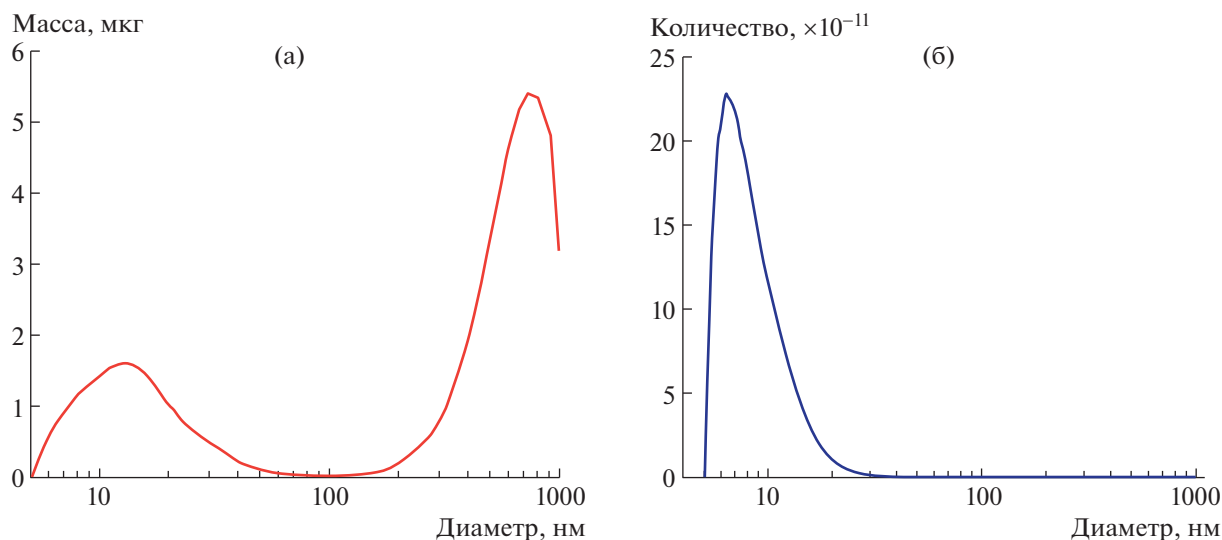


Рис. 2. Распределение массы (а) и числа (б) частиц бора по их диаметрам в суспензии в изопропанолe с концентрацией 0.2 мг/мл. Объем пробы 100 мкл.

2 × 4 мм. Прецизионно регулируемая скорость подачи топлива с помощью шприц-насоса составляла 0.5 мл/мин (или 0.39 г/мин), при том, что поток  $N_2$  был равен 1.5 ст. л/мин, а поток  $O_2$  — 12.9 ст. л/мин. При скорости истечения парогазовой смеси порядка 2 м/с горелка обеспечивала стабильное плоское ламинарное диффузионное пламя с длиной факела около 50 мм, шириной около 8 мм и толщиной в центральной части около 5 мм, при расстоянии от фронта пламени до его оси около 2.5 мм.

Измерения профилей температуры в пламени проводились с применением спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) на экспериментальном стенде, детальное описание которого содержится в работе [7]. При этом с использованием импульсно-периодических лазеров с длительностями импульсов 10 нс регистрировались КАРС-спектры молекул  $N_2$ . Локальная температура в пламени определялась из профиля спектров, распределения интенсивностей, в которых отражают равновесную заселенность колебательно-вращательных уровней, определяемую температурой. Размеры объема зондирования (пространственное разрешение измерений) составляли  $0.03 \times 0.03 \times 2$  мм. Температуры измерялись в осевом сечении плоского пламени, перпендикулярном к его широкой стороне.

С использованием программируемой трехкоординатной платформы для перемещения горелки относительно лазерных пучков КАРС-спектрометра в различных точках пламени были зарегистрированы спектры молекул газа-носителя  $N_2$ , из которых были получены двумерные пространственные профили температуры непосредственно в зоне горения. Обработка спектров

КАРС проводилась с помощью программного пакета MARSFT [11], реализованного в среде MATLAB, в котором для аппроксимации экспериментального спектра теоретическим с применением генетического алгоритма используются библиотеки предварительно рассчитанных КАРС-спектров. Это существенно ускоряет обработку большого массива регистрируемых спектров, обеспечивая возможность определять температуру  $N_2$  в пламени с точностью не хуже  $\pm 10$  К.

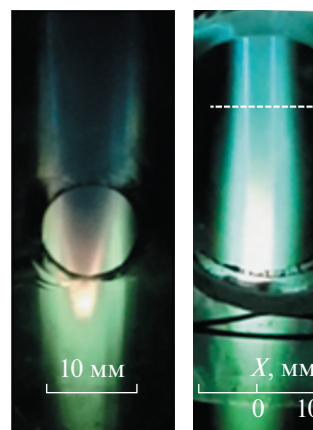
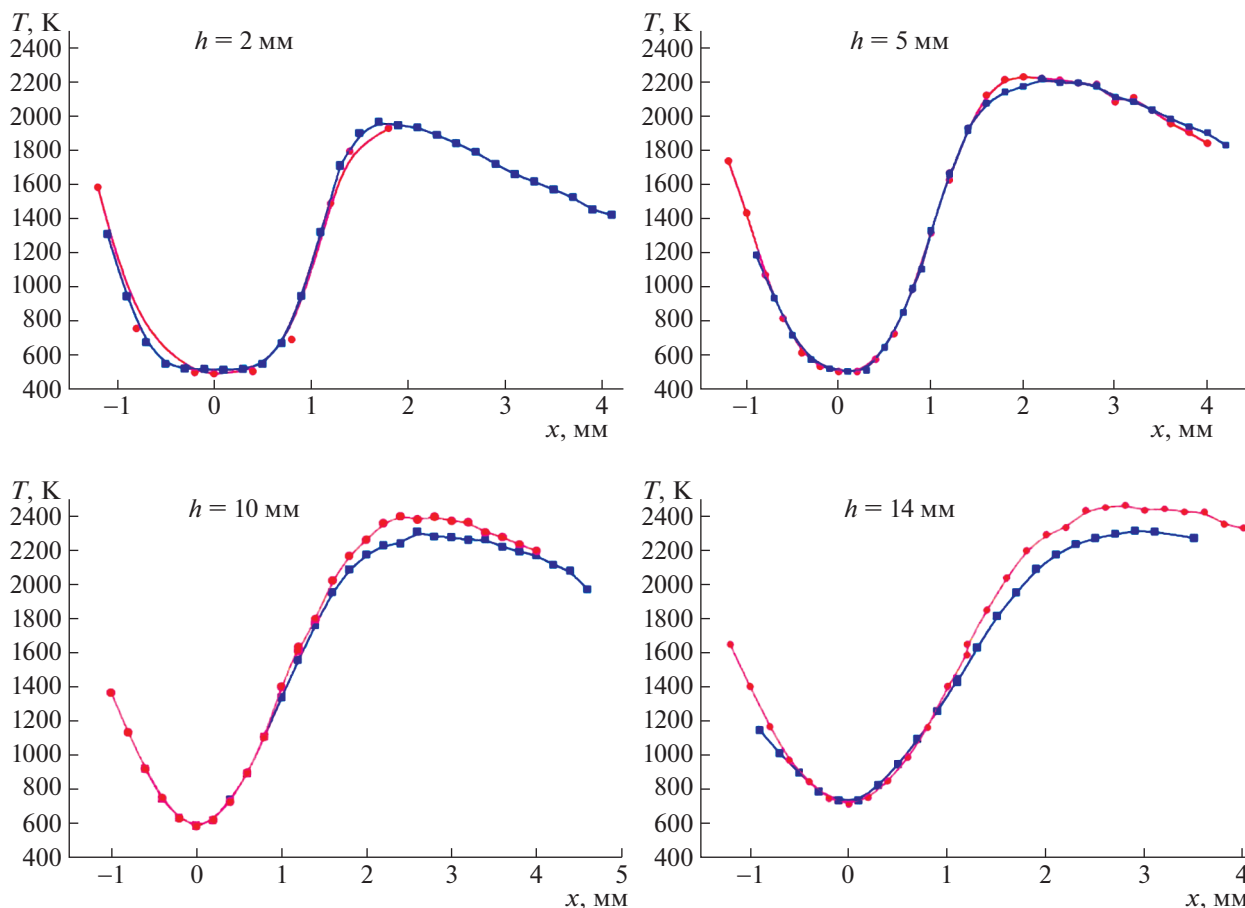


Рис. 3. Вид пламени при горении паров изопропанолa с добавкой частиц бора; приведены пространственные шкалы изображений. Вид слева — с плоской стороны пламени. Вид справа — со стороны узкой части пламени; отчетливо видны области фронта в плоской части пламени. Показана координатная ось  $x$  в осевом сечении пламени, пунктиром показан уровень измерения температур на расстоянии  $h = 14$  мм от среза сопла.



**Рис. 4.** Распределения температуры в осевом сечении пламени горелки в зависимости от координаты  $x$  относительно оси потока, измеренные на четырех расстояниях  $h$  от среза сопла при горении паров чистого изопропанола (квадраты) и суспензии частиц бора в изопропаноле (кружки). Содержание бора в изопропаноле составляет 0.5% по массе, сплошные линии соединяют экспериментальные точки.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид пламени при горении паров используемой в экспериментах суспензии частиц бора в изопропаноле с концентрацией 4 мг/мл (или 0.5% по массе) показан на рис. 3. В нижней части пламя имеет отчетливо видимую, характерную ярко-зеленую окраску за счет свечения молекул  $\text{BO}_2$  – промежуточных продуктов реакции [9, 10].

При горении как чистого изопропанола, так и с добавками наночастиц бора значения температур, измеренные в осевом сечении плоского пламени, плавно возрастают по мере увеличения расстояния от центра потока к периферии, достигая максимальных значений в области фронта горения. При горении топлива с наночастицами бора поперечные распределения температур в потоке при малых расстояниях  $h$  от среза сопла (см. рис. 4,  $h = 2$  и 5 мм) повторяют профиль значений, измеренных в пламени чистого изопропанола. При этом на расстоянии  $h = 5$  мм максимальная температура в потоке достигает 2200 К. И только при дальнейшем увеличении величины  $h$  в областях фронта пламени при расстоянии от оси потока

порядка 2.5–3 мм (см. рис. 4) начинает проявляться разница температур при горении чистого топлива и топлива с наночастицами бора.

При  $h = 14$  мм (уровень показан пунктиром на рис. 3) эти температуры достигают своих максимальных значений 2310 и 2460 К соответственно, а разница температур максимальна и равна 150 К. Наблюдаемую разницу температур в области фронта пламени при горении чистого изопропанола и с добавками бора можно, по-видимому, объяснить большей скоростью горения композитного топлива, а также его большей теплотворной способностью по сравнению с чистым изопропанолом. Далее вниз по потоку разница температур стабилизируется, что, по-видимому, связано с тем, что на больших расстояниях в периферийной области струи основная часть топлива (как чистого, так и с наночастицами бора) выгорает. При этом в центральной приосевой области пламени температурные профили практически совпадают, что, видимо, объясняется низкой скоростью диффузионного потока окислителя от периферии к центру пламени и низкой

температурой в этой области, едва достигающей температуры плавления оксидного слоя, покрывающего частицы бора (753 К).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено экспериментальное исследование ламинарного диффузионного горения паров суспензии наночастиц бора в изопропанол. С использованием системы диагностики КАРС получены данные о распределениях температуры в пламени чистого изопропанола и изопропанола, содержащего 0.5% по массе наночастиц бора с бимодальным распределением по размерам. Результаты экспериментов показали, что при горении композитного топлива температура в области фронта пламени увеличивается примерно на 150° К по сравнению с температурой при горении чистого изопропанола. Данный эффект свидетельствует о том, что наночастицы бора активно влияют на развитие процессов горения в диффузионном пламени, и это влияние, с высокой степенью вероятности, сводится не только к повышению теплоты реакции окисления изопропанола, но и к активации этого процесса.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны И.С. Павлову за снимок наночастиц бора просвечивающим электронным микроскопом и В.В. Воронову за дифрактометрический анализ наночастиц.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-19-00419).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савельев А.М., Брайнин Б.И., Старик А.М. Анализ энергетической эффективности использования комбинированных углеводородных топлив с включением неметаллических и металлических наноконпонентов в реактивных двигателях // Не-равновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения. М.: Торус Пресс, 2011. С. 669–695.
2. Yoon J., Baek S. Droplet Evaporation Behavior of Kerosene/Nano-Aluminum Fuels at High Pressure Environment // Int. J. Material and Mechanical Engineering. 2015. № 4. P. 44–49.
3. Luo Y., Xu X., Zou J., Zhang X. Combustion of JP-10-Based Slurry with Nanosized Aluminum Additives // J. Propul. Power. 2016. V. 32. P. 1167–1177.
4. Palaszewski B., Jurns J., Breisacher K., Kimberly A. Kearns, Metallized Gelled Propellants Combustion Experiments in a Pulse Detonation Engine, 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. 2004. 4191. <https://doi.org/10.2514/6.2004-4191>
5. Allen C., Mittal G., Sung Chih-Jen, Toulson El., Lee T. An aerosol rapid compression machine for studying energetic-nanoparticle-enhanced combustion of liquid fuels. Proc. of the Combustion Institute. 2011. V. 33. P. 3367–3374.
6. Jackson D., Davidson D., Hanson R. Application of an Aerosol Shock Tube for the Kinetic Studies of n-Dodecane/Nano-Aluminum Slurries // 44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. 2008. <https://doi.org/10.2514/6.2008-4767>
7. Smirnov V.V., Kostitsa S.A., Kobtsev V.D., Titova N.S., Starik A.M. Experimental Study of Combustion of Composite Fuel Comprising n-Decane and Aluminum Nanoparticles // Combust. Flame. 2015. V. 162. P. 3554–3561.
8. Smirnov V.V., Zhilnikova M.I., Barmina E.V., Shafeyev G.A., Kobtsev V.D., Kostitsa S.A., Pridvorova S.M. Laser fragmentation of Aluminum nanoparticles in liquid isopropanol // Chemical Physics Letters. 2021. V. 763(2). P. 138211.
9. Karmakar S., Acharya S., Dooley K.M. Ignition and Combustion of Boron Nanoparticles in Ethanol Spray Flame // J. Propulsion and Power. 2013. V. 28. P. 707–718.
10. Young G., Sullivan K., Zachariah M. R., Yu K. Combustion characteristics of boron nanoparticles // Combustion and Flame. 2009. V. 156. P. 322–333.
11. Greifenstein M., Dreizler A. MARSFT: Efficient fitting of CARS spectra using a library based genetic algorithm, Journal of Raman Spectroscopy. 2021. V. 52. P. 655–663.

## EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF DIFFUSION COMBUSTION OF SUSPENSION OF BORON NANOPARTICLES IN ISOPROPANOL

E. V. Barmina<sup>a</sup>, M. I. Zhilnikova<sup>a</sup>, K. O. Aiyzhy<sup>a</sup>, V. D. Kobtsev<sup>a</sup>, D. N. Kozlov<sup>a</sup>, S. A. Kostitsa<sup>a</sup>, S. N. Orlov<sup>a</sup>, A. M. Saveliev<sup>a</sup>, V. V. Smirnov<sup>a</sup>, N. S. Titova<sup>a</sup>, and G. A. Shafeyev<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS V. I. Konov

Temperature distribution in the diffusion flame during combustion of isopropanol or isopropanol with addition of 0.5% wt boron nanoparticles is investigated using CARS spectroscopy. It is found that the addition of boron nanoparticles results in an increase in temperature in the flame front by 150 K.

**Keywords:** nanoparticles, composite fuel, boron, CARS spectroscopy