

# Двенадцатая Международная научно-техническая конференция «Оптические методы исследования потоков» Москва, 25 — 28 июня 2013 г.

УДК 535.4:536.46

В.Д. Кобцев $^1$ , Д.Н. Козлов $^2$ , С.А. Кострица $^1$ , Ф.В. Плевако $^3$ , В.В.Смирнов $^2$ , А.М.Старик $^1$ , О.М. Стельмах $^2$ , А.А.Туманов $^1$ 

<sup>1</sup> Центральный институт им. П.И. Баранова, Россия, 111250, Москва, Авиамоторная ул., 2, E-mail: star@ciam.ru

<sup>2</sup>Институт общей физики им.А.М.Прохорова РАН, 119942, Москва, Вавилова ул., 38, E-mail: <a href="wvs@kapella.gpi.ru">wvs@kapella.gpi.ru</a>

<sup>3</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова НАН Беларуси 220072, г.Минск, ул.П.Бровки, 15, E-mail: fplevako@itmo.by

# КАРС ДИАГНОСТИКА ПЛАМЕНИ ПРИ ГОРЕНИИ ДЕКАНА С НАНОЧАСТИЦАМИ

#### **АННОТАЦИЯ**

Данная работа является частью общей задачи, направленной на исследование горения комбинированных топлив. В качестве такого топлива было выбрано двухкомпонентное горючее, состоящего из н-декана и наночастиц Al.

Основной целью данной работы являлось получение информации о двумерных распределениях локальных значений температуры в пламени, что позволяет непосредственно характеризовать отличия в пространственной структуре тепловыделения в различных зонах пламени при горении декана и декана с наночастицами. Для выполнения этой задачи был создан экспериментальный комплекс, включающий в себя горельное устройство с подачей и контролем потоков топлива и окислителя, а также лазерную диагностическую систему на основе когерентного анти-Стоксова рассеяния света (КАРС). Экспериментально показано, что при 2.5% содержании наночастиц А1 в декане на некоторых расстояниях от сопла разница в скоростях горения горения приводит к увеличению температуры до 450 K, в то время как разница в температурах, обусловленная большим удельным тепловыделением декана с А1, составляет 100 – 150 K.

# КАРС ДИАГНОСТИКА, ГОРЕНИЕ, ДЕКАН, НАНОЧАСТИЦЫ

# **ВВЕДЕНИЕ**

Одним из путей развития реактивных двигателей является применение более эффективных химических топлив. Повышение энергетических характеристик топлив и скорости их горения возможно, например, за счет использования новых топливных композиций с горючими металлами такими, как Li, Al, K, Mg, Be. Анализу горения таких порошков посвящено значительное число работ (см., например, [1]). При этом для ряда устройств наиболее предпочтительным представляется использование двухкомпонентных горючих, содержащих наряду с традиционным жидким горючим, например, таким как водород или керосин, также и добавки перечисленных выше твердых горючих компонентов.

Важным аспектом при экспериментальном исследовании процессов горения таких топлив, содержащих углеводороды и металлические нанокомпоненты, является создание специальных методов и систем диагностики параметров и состава продуктов сгорания этих топлив.

В связи с этим данная работа является частью общей задачи, направленной на разработку методов диагностики пламен при горении комбинированных топлив. В качестве примера такого топлива было выбрано двухкомпонентное горючее, состоящее из н-декана с включением наночастиц Al.

Алюминий является весьма эффективной добавкой к углеводородным топливам, позволяющим поднять температуру продуктов сгорания, обеспечить ускорение процесса горения, увеличение теплотворной способности топлива, стабилизацию пламени, и, как следствие, увеличение удельного импульса двигателя. Поэтому уже с начала 1960-х годов начались интенсивные исследования механизма горения алюминиевых частиц. В первых работах [2, 3] горение металлической частицы рассматривалось подобно горению углеводородной капли, однако полагалось, что воспламенение происходит после плавления оксидной пленки, состоящей из  $Al_2O_3$ , а стационарное горение реализуется при достижении температуры кипения алюминия. Авторы работы [3] одними из первых предположили, что процесс горения алюминия развивается в газовой фазе. В более поздних работах (см. ссылки в обзоре [4]) модель была существенно улучшена. Отметим, что несмотря на интенсивное изучение горения алюминиевых частиц, большинство исследований проведено с частицами микрометрового размера [5-11].

Однако, особый интерес представляет добавка Al к углеводородным топливам в виде наночастиц. Обусловлено это следующими причинами.

Во-первых, при переходе от микроразмерных частиц к наноразмерным происходит резкое увеличение удельной поверхности металлического компонента, что в свою очередь должно приводить к ускорению процессов окисления.

Во-вторых, по одной из теорий при размерах наночастиц вблизи 20 нм окисление частиц при температурах близких к температурам плавления алюминия процесс окисления может приводить к быстрому дополнительному нагреву вплоть до испарения и атомизации наночаститиц, что также способствует ускорению процесса горения композитного топлива.

Для получения композитного топлива на основе декана с присадками наноразмерных алюминия использовался метод плазменного разложения металлоорганических соединений без доступа кислорода с последующим резким охлаждением (закалкой) продуктов разложения жидким топливом. Оба процесса, плазменное разложение и смешение/закалка объединены в одном компактном реакторе. В экспериментах В качестве прекурсора применялся триэтилалюминий, предварительно испарялся, затем смешивался с плазмообразующим газом (аргоном) и подавался в электроразрядный реактор. Плазменная струя охлаждалась деканом, распыляемым через систему микроотверстий. Декан непрерывно перекачивался по замкнутому контуру. Резкое охлаждение остановливало рост частиц алюминия, обеспечивая необходимый диапазон размеров 5 - 40 нм. Изменение процентного (по весу) состава композиции достигалась вариированием времени осаждения наночастиц в реакторе. Полученная смесь декана с нано Al отбиралась в пробоотборники, также без контакта с кислородом. При приготовлении раствора ПАВ не использовались. Внешне, раствор представлял собой однородную, прозрачную, окрашенную в светло коричневые тона жидкость. Интенсивность окраски увеличивалась с увеличением процентного содержания наночастиц. Оптические характеристики раствора оставались неизменными в течении двух месяцев вплоть до их использования в экспериментах данной работы. Перед началом экспериментов проводилась характеризация раствора на приборе динамического рассеяния "Zetasizer Nano S" фирмы Malvern. Результаты характеризации представлены на Рис 1. Здесь следует отметить, что в ходе этого исследования исходный золь с концентрацией 2.5 % был разбавлен в 100 раз обычным не дегазированным деканом. На Рис. 1 приведены гистограммы распределения частиц по размеру., построенные по результатам этих измерений. Начальное распределение, т.е. сразу после разбавления раствора, соответствовало монодисперсной фазе раствора с характерным размером частиц 20 нм (пик 1). Далее, по мере окисления частиц A1 растворенным в декане кислородом размер частиц увеличивался. Общее время измерения составляло около 20 мин. За это время размер частиц увеличивался в 4 раза. Если исходный раствор 2.5% весовых с дегазированным деканом открывался в атмосферном воздухе, сразу начиналось интенсивное окисление наночастиц в приповерхностном слое, приводящее к нагреву декана и его испарению. Раствор визуально «дымился». Через некоторое время цвет раствора менялся с прозрачного светло коричневого, на серый, непрозрачный и далее начиналась интенсивная седиментация раствора.

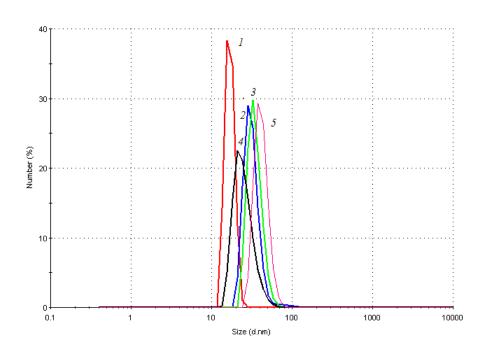


Рис. 1 Гистограммы распределения частиц по размеру, построенные в координатах "размер частиц – их количество". Время измерения между результатами 1 – 5 составляло 20 минут.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Основной целью данной работы являлось получение информации о распределениях локальных значений температуры в пламени при горении декана и декана с наночастицами. Такие измерения позволяют непосредственно характеризовать отличия в пространственной структуре тепловыделения в различных зонах пламени. Эти данные позволят провести верификацию предложеных теоретических моделей и оценить эффективность использования композитных топлив в практических применениях.

Для выполнения этой задачи был создан экспериментальный комплекс, включающий в себя горельное устройство с подачей и контролем потоков топлива и окислителя, а также лазерную диагностическую систему на основе когерентного анти-Стоксова рассеяния света (КАРС) с соответствующей системой контроля и управления параметрами излучения.

Для исследования процесса горения жидких углеводородных топлив с добавкой наночастиц алюминия было разработано специальное горельное устройство с герметичной системой подачи композитного топлива в поток инертного газа-носителя. Необходимость предварительного нагрева смеси и доставки его в не окисленном виде к зоне реакции определила диффузионный тип смешения топлива и окислителя. Такой тип

горелки позволяет получать стабильные ламинарные пламена со стационарной четко определенной геометрией фронта пламени, что, в свою очередь, дает возможность с достаточной



Рис. 2. Фотография пламени в *n*-декане в горельном устройстве.

точностью регистрировать изменения параметров пламени при горении как чистого, так и композитного топлива, содержащего наночастицы алюминия. На рис. 2 представлена фотография пламени при горении чистого n-декана . Хорошо видны характерные области ядра потока, фронта пламени и периферийной области догорания промежуточных продуктов реакции. Для изучения пространственного распределения температуры пламени горельное устройство располагалось на трех-координатном столе, который позволял перемещать горелку относительно лазерных пучков с точностью позиционирования  $\pm 10$ мкм.

Измерения температуры в пламени проводились с помощью созданной диагностической системы КАРС. Принципы построения этой системы, используемых лазеров накачки, оптических схем и блоков регистрации можно найти в [ 12-18 ]. Для определения температуры были использованы спектры КАРС колебательновращательных переходов О-ветви молекулы азота и водорода. Это обусловлено тем, что спектры колебательно-вращательных переходов этих молекул, а также особенности их столкновительного уширения хорошо изучены и могут быть использованы для определения температуры. На основе этой информации были созданы программы для симулирования спектров КАРС молекул азота. Параметрами таких спектров являются плотность и температура, определение которых осуществляется на основе программы подгонки расчетных спектров к экспериментальным по критерию наилучшего совпадения их формы. Верхний диапазон измеряемых значений при КАРС-термометрии ограничен величинами, при которых происходит диссоциация молекул, выбранных в качестве реперов, и лежит в диапазоне 3500-4000 К.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Перед проведением КАРС термометрии пламени была оценена точность определения температуры. Для этого результаты, полученные в тестовой нагреваемой кювете методом КАРС, сравнивались с измерениями с помощью термопары,

вмонтированной в стенку кюветы для различных значений температуры. Измерения показали, что относительная величина случайной погрешности измерений составляет 3.6 %. Эта величина характеризует погрешность измерения температуры за время, равное длительности одного лазерного импульса (~10 нсек). При увеличении времени измерения до 1сек ( усреднение по 10 лазерным импульсам, следующим с частотой повторения 10 Гц) относительная величина случайной погрешности уменьшается до 0.7%. Относительная величина систематической погрешности при этом составила 0.5%.

Пространственное разрешение в настоящих экспериментах определялось размерами объема взаимодействия пучков в области их фокусировки, которая может быть охарактеризована конфокальным параметром b и поперечным размером области пересечения пучков 2wo. В эксперименте при фокусировке пучков линзой c фокусным расстоянием f=200 mm они составляли b x 2wo =2 x 0.2 мм. На Puc. 3 представлены конфигурация пламени и лазерных пучков накачки при измерении температуры методом КАРС. Размеры сопла, через которое истекает парогазовая смесь декана c азотом, составляют c x c мм вдоль осей c и c у, соответственно. Внутрь трубки, окружающей канал подачи топлива c азотом, подавался окислитель c в виде газообразного кислорода. Смешивание окислителя c0 с топливом происходило диффузионным образом c1 спотоках, направленных вдоль оси c2.

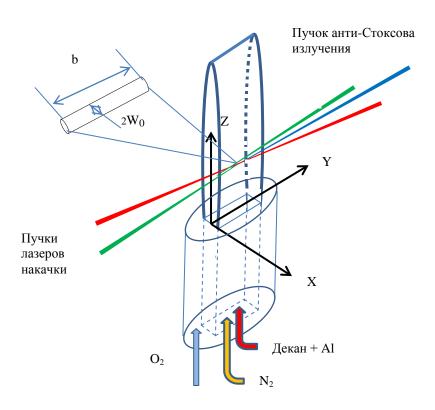


Рис. 3. Конфигурация пламени, лазерных пучков накачки и пучка когерентного анти-Стоксового рассеяния при измерении температуры методом КАРС.

Характерный вид экспериментальных спектров КАРС азота, полученных при различных температурах, приведен на Рис.4. На этих рисунках представлены

также расчетные спектры, соответствующие критерию наилучшего их совпадения с экспериментальными при вариации температуры и плотности. На рисунке нижний трек содержит спектр значений разности амплитуд экспериментального и расчетного спектров КАРС, характеризующий качество процедуры подгонки.

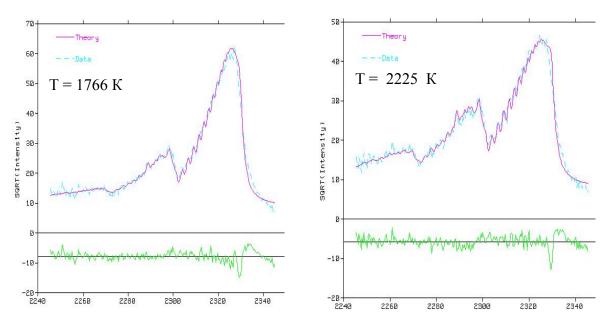


Рис. 4 Вид экспериментальных и расчетных КАРС спектров молекул азота, при температурах 1766 К и 2225 К соответственно.

Ввиду того, что до смешения с окислителем в атомизаторе горельного устройства создается однородная парогазовая смесь декана с азотом, есть основание полагать, что пространственное распределение азота коррелируют с распределением паров декана. Распределение относительных концентраций азота поперек струи в отсутствие горения для двух расстояний от среза сопла приведены на Рис.5

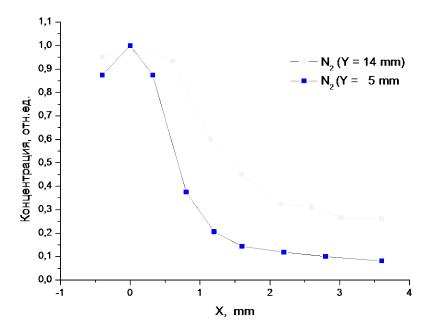


Рис. 5. Распределение концентраций молекул азота в перпендикулярном потоку направлении вдоль X на расстояниях Y = 5 мм и Y = 14 мм от среза сопла.

Измерения температуры проводились в пламени при горении чистого декана и декана с наночастицами алюминия (0.5% и 2.5% весовых ). Профили температуры снимались в сечении, перпендикулярном оси Y на расстоянии Y = 2.0 mm.

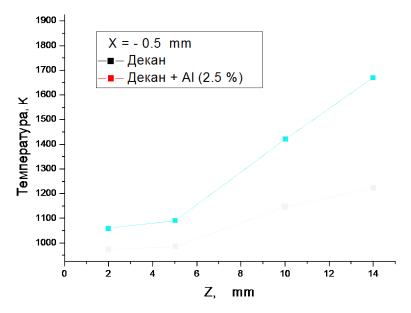


Рис.6. Распределение температуры в пламени вдоль потока (по оси Z) на расстоянии X=0 мм от центра сопла при горении декана и декана с наночастицами A1 ( 2.5 %).

На Рисунках 6 и 7 представлены значения температуры, измеренные при горении декана и декана с наночастицами Al (  $2.5\,\%$ ) вдоль Z оси потока от  $Z=2\,$ mm до  $Z=14\,$ mm на расстояниях от центра сопла  $X=0\,$ mm и  $2.5\,$ mm. Измерения показали, что значения температуры на оси потока ( $X=0\,$ mm,  $Y=2\,$ mm) монотонно растут вниз по потоку, достигая своих максимальных значений  $1200\,$  K для декана и  $1700\,$  K для декана с Al при  $Z=14\,$ mm. Возрастающая вниз по потоку разность температуры при горении декана и декана с Al объясняется большей скоростью горения композитного топлива по сравнению с чистым деканом во фронте пламени.

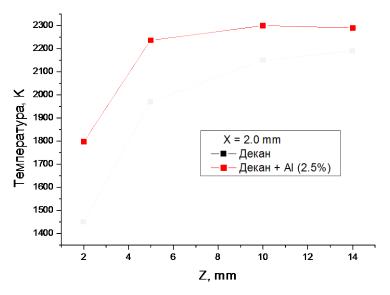


Рис. 7. Распределение температуры в пламени вдоль потока (по оси Z) на расстоянии X = 2.5 мм от центра при горении декана и декана с наночастицами Al ( 2.5 %).

В областях вблизи фронта горения ( $X \approx 2.5$  mm), как видно из Рис. 7, температура достигает своих максимальных значений 1950 К и 2300 К уже при Z = 5 mm. При этом в случае горения декана с наночастицами Al значения температур систематически выше и повторяют профиль значений, измеренных для чистого декана. Разница температур, достигая максимальной величины 450 К при Z = 5, монотонно уменьшается вниз по потоку, что, по видимому, связано с тем, что на расстояниях больших 8 мм в периферийной области струи основная часть топлива (как чистого, так и с наночастицами Al) выгорает.

Нами также были измерены профили температуры в направлении оси X от середины потока X=0 мм  $\kappa$  его периферии до X=3.5 мм. Результаты этих измерений представлены на Puc 8 и 9. На малых расстояниях от среза сопла (Z=5 mm) температуры при горении декана и декана с Al( 2.5%) в центре потока составляют 800 K и 1050 K соответственно. При смещении от центра потока  $\kappa$  периферии значения температуры монотонно возрастают для чистого декана до 2000 K, демонстрируя более быстрый рост для декана с Al до 2250 K. Зарегистрированная разность в температурах при горении декана и декана с Al может быть обусловлено частично большей скоростью горения и частично большим удельным тепловыделением декана с Al.

На больших расстояниях от среза сопла (Z=14 мм и более) в центре потока (см. 9) наблюдается подъем температуры до 1200 К при горении декана и до 1600 К при горении декана с Al (2.5%) При этом как сами значения, так и разница в температуре, при горении декана и декана с Al (2.5%) достигая максимальных из измеренных величин, как видно из Puc.6, сохраняют тенденцию к дальнейшему росту.

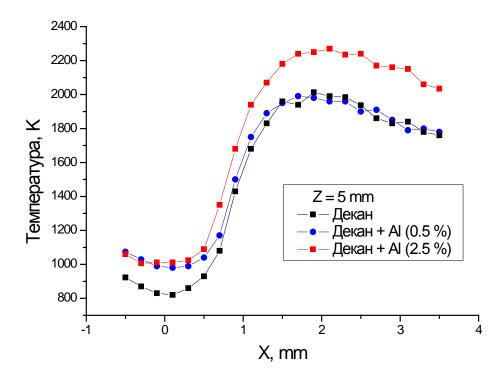


Рис. 8. Профиль температуры в пламени вдоль оси X потока на расстоянии Z = 5.0 мм от среза сопла при горении декана и декана с наночастицами Al ( 2.5 %).

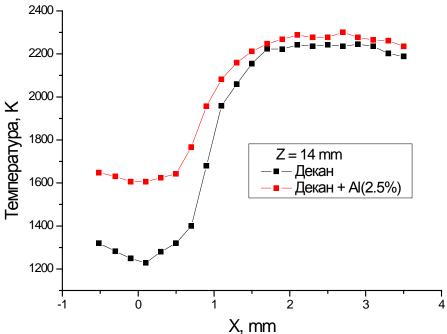


Рис. 9. Профиль температуры в пламени вдоль оси X потока на расстоянии Z=14 мм от среза сопла при горении декана и декана с наночастицами Al ( 2.5 %).

Следует также отметить , что на большом расстоянии от среза (Z=14мм) на периферии пламени (X=2-4мм) температура перестает расти. Разница в температурах при горении декана с Al и без при этом стабилизируются и составляет  $100-150~{\rm K}$  , что обусловлено, по видимому, несколько большим удельным тепловыделением декана с Al.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально установлено, что добавление к углеводородному топливу — декану, моделирующему авиационный керосин, небольшого количества наночастиц алюминия ( 2.5%) с диаметром 20 нм значительно влияет на характеристики воспламенения этого топлива, а именно, способствует более быстрому выделению тепла и увеличению температуры. Как показано экспериментально, при 2.5% содержании наночастиц Al в декане на некоторых расстояниях от сопла разница в скоростях горения горения приводит к увеличению температуры до 450 K в то время как разница в температурах, обусловленная большим удельным тепловыделением декана с Al, составляет 100-150 K.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают свою искреннюю признательность Рудому В.М. за помощь в определении размеров наночастиц Al в декане, а также благодарность фонду РФФИ (грант № 12-08-92008-NNS) за финансовую поддержку данной работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.М., Поленко Е.М. и др. Горение нанопорошков металлов. Ред. А.А. Громов. Томск: Дельтаплан. 2008. 382 с.
- 2. **Glassman I.** Metal combustion processes. Amer. Rocket Soc. Preprint 938-59. New York. 1959.
- 3. **Бружустовский Т., Глассмен И.** Спектроскопическое исследование горения металлов / в книге "Гетерогенное горение" под ред. В.А. Ильинского. М.: Мир. 1967. С. 59-90.
- 4. **Бекстед М.В., Лианг У., Паддуппакам К.В.** Математическое моделирование горения одиночной алюминиевой частицы (обзор) // Физика горения и взрыва 2005. Т. 41. № 6. С. 15-33.
- 5. **Ильин А.П., Громов А.А., Верещагин В.И., Попенко Е.М., Сургин В.А., Лен А.** О горении сверхтонкого алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва 2001. Т. 37. № 6. С. 56-60.
- 6. **Kwon Y.-S., Gromov A.A., Ilyin A.P., Popenko E.M., Rim G.-H.** The mechanism of combustion of superfine aluminum powders // Combust. Flame 2003. V. 133. N. 4. P. 385-391.
- 7. **Parr T.P., Hanson-Parr D.M., Yetter R.A.** Flame structure studies of ultra-fine aluminum and fluorine propellants // Proceedings of 36th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting. 1999.
- 8. **Parr T., Johnson C., Hanson-Parr D., Higa K., Wilson K.** Evaluation of advanced fuels for underwater propulsion // 39th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting. 2003.
- 9. **Huang Y., Risha G.A., Yang V., Yetter R.A.** Analysis of nano-aluminum particle dust cloud combustion in different oxidizer environments // 43<sup>rd</sup> AIAA Aerospace Sciences meeting and exhibit. 2005. AIAA Paper 2005-738.
- 10. **Bazyn T., Krier H., Glumac N.** Combustion of nanoaluminum at elevated pressure and temperature behind reflected shock waves // Combust. Flame 2006. V. 145. N. 4. P. 703-713.
- 11. **Rai A., Park K., Zhou L., Zachariah M.R.** Understanding the mechanism of aluminum nanoparticle oxidation // Combust. Theory and Modelling 2006. V. 10. N. 5. P. 843-859.
- 12. **Huang Y., Risha G.A., Yang V., Yetter R.A.** Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air. Combust. Flame 2009. V. 156. N. 1. P. 5-13.
- 13. **Greenhalgh D.A.** / In Advances in Nonlinear Spectroscopy. ed. by R.J.H. Clark and R.E. Hester (John Wiley & Sons, Chichester 1988). V. 15. P. 193-251.
- 14. **Grisch F., Bouchardy P., Vingert L., Clauss W., Oschwald M., ,Smirnov V.V., Stel'makh O.M.** Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Measurements at High Pressure in Cryogenic LOX/GH2 Jet Flames // Progress in Astronautics and Aeronautics, ed. by Vigor Young "Liquid Rocket Thruster Chambers". Chapter 10. 2003.
- 15. **Lavorel B., et al.** Rotational collisional line broadening at high temperatures in the  $N_2$  fundamental Q-branch studies with stimulated Raman spectroscopy // J. Phys.1986. P. 417-425.
- 16. Rosasko G.J.et al. Line interference effects in the vibrational Q-branch spectra of  $N_2$  and CO // Chem. Phys. Letts. 1983. V. 97. P. 435-440.
- 17. Vereschagin K.A., Ivanov V.I., Sabelnikov VA., Smirnov V.V., Stel'makh O.M., Fabelinsky V.I., Clauss W., Oschwald M. Temperature measurements by CARS in hydrogenfuelled scramjet combustor // Aerosp.Sci.Technol. 2001. V. 5. P. 347-355.
- 18. **Eckbreth A.C.** BOXCARS: Crossed-beam phase-matched CARS generation in gases // Appl. Phys. Letts. 1978, V. 32. P. 421-423.

# V.D. Kobtsev<sup>1</sup>, D.N.Kozlov<sup>2</sup>, S.A. Kostritsa<sup>1</sup>, F.V.Plevako<sup>3</sup>, V.V. Smirnov<sup>2</sup>, A.M. Starik<sup>1</sup>, O.M. Stelmakh<sup>2</sup>, A.A. Tumanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> P.I. Baranov Central Institute of Aviation Motors, Aviamotornaya str. 2, 111250, Moscow, Russia

star@ciam.ru

<sup>2</sup> A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Vavilov str. 38, 119991,Moscow, Russia vvs@kapella.gpi.ru

<sup>3</sup>A.V. Luikov Institute of Heat and Mass Transfer of the National Academy of Sciences, Brovki str.15, 220072, Minsk, Belarus fplevako@itmo.by

#### CARS DIAGNOSTICS OF DECANE WITH ADMIXED NANOPARTICLES OF AL

The presented work is a part of the general research aimed to develop methods of flame diagnostics in combustion of composite fuels. As an example, the two-component fuel consisting of n-decane (as a model of aviation kerosene) with admixed 20 nm Al nanoparticles has been chosen for our test measurements. The main objective of the presented study was to obtain information on two-dimensional distributions of local temperature values in the flame. These measurements allow to directly characterize the differences in spatial structure of heat release in various zones of the flame while burning either decane or decane with admixed Al nanoparticles.

To measure gas temperatures the broadband CARS approach, with the registration of the molecular nitrogen Q-branch rovibrational transitions, has been used.

It is experimentally established that addition of a small amount of Al nanoparticles (2.5 % weight) to hydrocarbon fuel (namely, decane as a model of aviation kerosene), promotes faster release of heat and increase of flame temperature at the same distances from the nozzle. Hence, the characteristics of combustion of these fuels are considerably different.