

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАПЕЛЬ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ С ПЕРЕГРЕТЫМ ВОДЯНЫМ ПАРОМ: ЭКСПЕРИМЕНТ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И СХЕМА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ*

Н. М. Кузнецов¹, С. М. Фролов², И. О. Шамшин³, П. А. Стороженко⁴

Аннотация: Триэтилалюминий $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (ТЭА) рассматривают как перспективное топливо для систем реактивного движения, напалмов и зажигательных составов: он и его растворы в углеводородных растворителях самовоспламеняются при контакте с воздухом и бурно реагируют с водой. В работе представлены результаты предварительных экспериментов по самовоспламенению и факельному горению струи жидкого пускового горючего ПГ-2, содержащего 13% ТЭА и 87% триэтилбора $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (ТЭБ), в перегретом водяном паре. В приближении электролитического взаимодействия предложена схема основных реакций взаимодействия ТЭА с водяным паром.

Ключевые слова: триэтилалюминий; водяной пар; самовоспламенение; кинетика реакций

DOI: 10.30826/CE20130307

Введение

Триэтилалюминий $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — прозрачную бесцветную жидкость с температурой кипения около 190°C — рассматривают как перспективное топливо (или добавку к топливу) для систем реактивного движения, напалмов и зажигательных составов [1, 2]: он и его растворы в углеводородных растворителях самовоспламеняются при контакте с воздухом и бурно реагируют с водой [3, 4].

Продуктами полного сгорания ТЭА и его растворов в воздухе являются оксид алюминия, диоксид углерода и вода [5, 6]: $2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 21\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{CO}_2 + 15\text{H}_2\text{O} + 9600 \text{ кДж}$. При этом в сложном химическом процессе превращения исходных компонентов в продукты реакции можно выделить две стадии: стадию самовоспламенения и стадию быстрого взрывного горения [6]. В [7] проведен теоретический анализ первой стадии и получены

оценки для задержек самовоспламенения мелко-дисперсных капель ТЭА в воздухе. Кинетическая модель первой стадии основана на предположении об определяющей роли гетерогенной реакции внедрения молекулы кислорода в молекулу ТЭА с образованием молекулы $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}-\text{O}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_5)$, ее мономолекулярным распадом, ведущим к образованию летучего легкого радикала C_2H_5 , который затем инициирует цепную реакцию с кислородом воздуха.

В открытой литературе нам не удалось найти какие-либо данные о кинетике взаимодействия ТЭА с водой или с водяным паром. В такой системе реагентами являются $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и H_2O . Максимальное тепловыделение при стехиометрическом соотношении компонентов произойдет, если в качестве продуктов реакции выступают Al_2O_3 и C_2H_6 [5]. В этом случае суммарная реакция имеет вид:



* Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 0082-2016-0011 «Фундаментальные исследования процессов превращения энергоемких материалов и разработка научных основ управления этими процессами», номер государственной регистрации АААА-А17-117040610346-5, субсидии, выделенной ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (выполнение фундаментальных научных исследований ГП 14) по теме № 0065-2019-0005 «Математическое моделирование динамических процессов в деформируемых и реагирующих средах с использованием многопроцессорных вычислительных систем» (номер государственной регистрации АААА-А19-119011590092-6), и субсидии, выделенной Институту структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук для выполнения госзадания по теме 45.2.

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, smfrol@chph.ras.ru

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук, igor_shamshin@mail.ru

⁴Государственный научный центр РФ Акционерное общество «Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», bigpastor@mail.ru

Согласно термохимическому расчету в [4]:

$$Q_1 = 1177 \pm 100 \text{ кДж.}$$

Теплота Q_1 в уравнении (1) относится к двум молям $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, т. е. к 228 г. Следовательно, удельная теплота реакции (1) равна:

$$Q_{\text{уд}} = \frac{Q_1}{0,228} = 5160 \pm 440 \text{ кДж/кг.}$$

Цель данной работы — провести предварительные эксперименты по самовоспламенению ТЭА в перегретом водяном паре и предложить физико-химическую модель кинетики взаимодействия капель диспергированного ТЭА с водяным паром.

Эксперимент

На рис. 1 показана схема экспериментальной установки, предназначенной для визуальных исследований самовоспламенения и факельного горения самовоспламеняющихся жидкостей (СЖ) в водяном паре при нормальном давлении. Перед началом работы все коммуникации, по которым подается СЖ, продуваются аргоном. Давление наддува (вытеснения) СЖ настраивается редуктором 2 и регулируется вентилями гребенки 3 с контролем по манометру 4. В баке 8 с СЖ создается

избыточное давление 0,3–0,6 МПа. Емкость 7, заполненная перед экспериментом жидким *n*-гексаном, используется для проливки топливной коммуникации и вытеснения СЖ из коммуникации, ведущей от топливного бака к форсунке. В баке 7 давление наддува 0,7–0,8 МПа. Топливная форсунка 19 помещена в изолирующий блок 18, в который непрерывно подается аргон с небольшим расходом, контролируемым ротаметром 11. Избыточное давление продувочного аргона поддерживается постоянным с помощью второго редуктора низкого давления 10 на уровне 0,01–0,02 МПа.

Водяной пар из генератора влажного пара — чайника 14 и электрической плитки 16 — непрерывно подается в прозрачный негерметичный объем («фонарь») 12. Корпус фонаря 12 выполнен в виде металлической рамы с четырьмя прозрачными стеклянными окнами. Водяной пар подается в фонарь сверху и истекает из фонаря через небольшие отверстия в днище, а также через узкие щелевые зазоры между корпусом и стеклянными окнами. Чтобы получить перегретый пар, внутри фонаря установлены два трубчатых электронагревателя (ТЭН) 15, причем подводимая к ним мощность регулируется источником питания 17. Температура пара в фонаре измеряется с помощью термопары 13. Процессы подачи струи, самовоспламенения и фа-

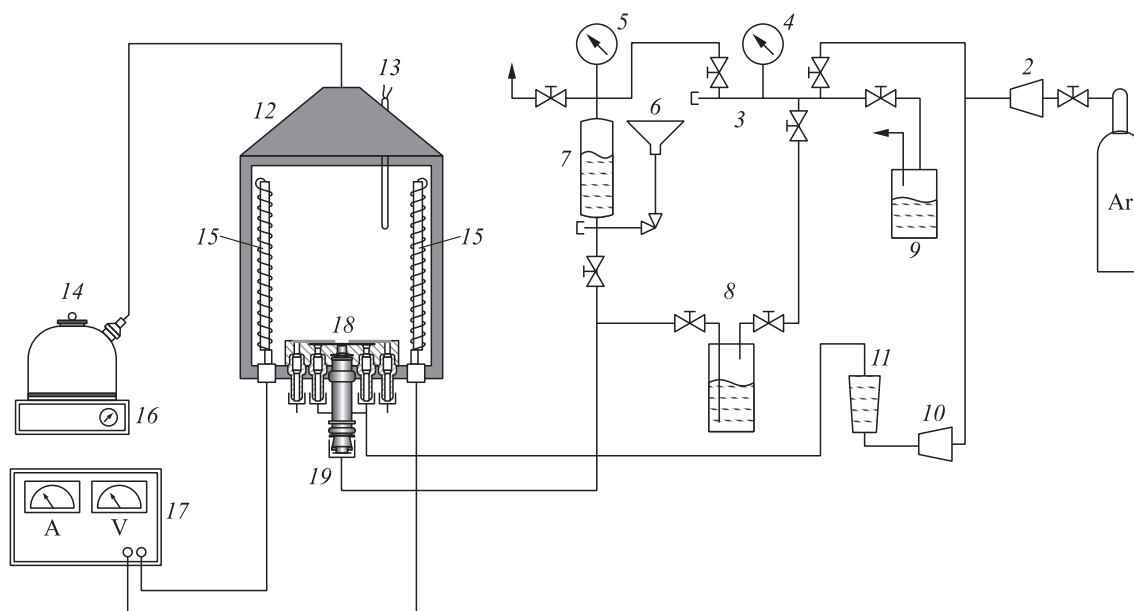


Рис. 1 Схема экспериментальной установки: 1 — баллон с аргоном; 2 — редуктор среднего давления (наддув баков); 3 — гребенка; 4 — манометр на гребенке; 5 — манометр давления в баке; 6 — заправочная воронка; 7 — бак горючего (*n*-гексан); 8 — бак с пирофорным горючим (ПГ-2); 9 — затвор с промывочной жидкостью ПМС-5; 10 — редуктор низкого давления; 11 — ротаметр; 12 — фонарь; 13 — термопара; 14 — источник влажного пара; 15 — резистивный нагреватель; 16 — нагреватель; 17 — источник питания; 18 — блок форсунки; 19 — форсунка

кельного горения СЖ регистрируются скоростной видеокамерой.

В качестве испытуемой СЖ в предварительных опытах использовалось пусковое горючее ПГ-2, содержащее 13% ТЭА и 87% ТЭБ. Предварительные эксперименты показали, что при относительно низких температурах водяного пара (ниже 300 °С) самовоспламенения ПГ-2 не происходило. При температуре водяного пара выше ~ 330 °С в опытах наблюдалось самовоспламенение ПГ-2 на нагретой поверхности ТЭН (температура ТЭН не измерялась) с последующим горением. На рис. 2 показана фотография с отчетливо видимым пламенем на нагретой поверхности ТЭН. В этом опыте температура водяного пара в фонаре в момент самовоспламенения, измеренная термпарой 13, приблизительно составила 340 °С. Судя по яркости свечения поверхности ТЭН, ее температура была на уровне 500–600 °С. Таким образом, в наших предварительных экспериментах при впрыскивании СЖ через форсунку в фонарь, заполненный перегретым водяным паром с температурой около 340 °С, зарегистрировано ее самовоспламенение и горение на поверхности ТЭН, нагретой до температуры около 500–600 °С.

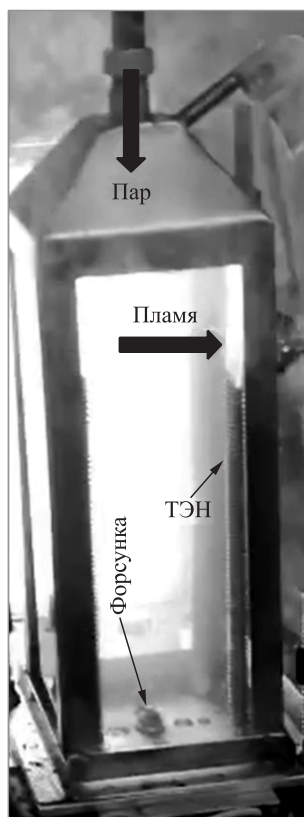


Рис. 2 Фотография пламени ПГ-2 в водяном паре

Модель

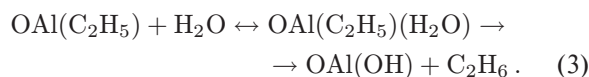
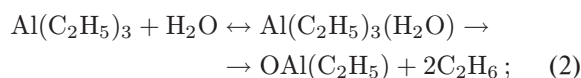
Для решения задачи о химической кинетике взаимодействия ТЭА с водяным паром, ведущего к спонтанному воспламенению (самовоспламенению) и образованию продуктов суммарной реакции (1), необходимо сначала определить основные «элементарные» реакции. Для соединений металлов с неметаллами характерен ионный тип химической связи. При этом атомы металла имеют положительный электрический заряд, а их ближайшие соседи заряжены отрицательно. При растворении в воде такие соединения легко диссоциируют на катионы и анионы, образуя электролит.

Можно предположить, что при поглощении молекул водяного пара, обладающих большим дипольным моментом, микрокаплями жидкого ТЭА образуется электролитический раствор. Такой раствор химически нестабилен: в нем возможны экзотермические и почти термонейтральные реакции, ведущие к образованию конечных продуктов — твердого Al_2O_3 и газообразного этана.

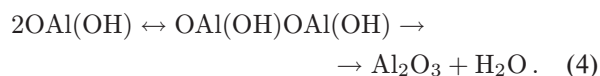
Ионная связь атома Al с радикалами C_2H_5 в молекуле $Al(C_2H_5)_3$ в водном растворе сильно ослаблена (разрыхлена) вследствие большой диэлектрической постоянной ϵ воды (при комнатной температуре ϵ воды равна 81 [8]). Можно предположить, что в таких условиях в сольватных комплексах $Al(C_2H_5)_3nH_2O$, $Al(C_2H_5)_2nH_2O$ и $Al(C_2H_5)_1nH_2O$ полярные молекулы воды, преодолевая относительно малые потенциальные барьеры, приближаются к атомам Al и вступают с ними в реакцию. Дистиллированная вода в нормальных условиях почти не проводит электрического тока. Следовательно, в ней нет сколь-нибудь значительного количества катионов H и анионов OH. Тем не менее и в ней под влиянием большой диэлектрической постоянной связи O–H ослаблены. Этот эффект, вероятно, еще сильнее проявляется в сольватных комплексах, указанных выше. Поэтому в приближенном анализе химических реакций будем полагать, пренебрегая относительно малыми потенциальными барьерами, что вода в сольватных комплексах диссоциирована на катионы и анионы.

В соответствии с таким модельным представлением предлагается следующая двухстадийная схема реакций ТЭА с водяным паром:

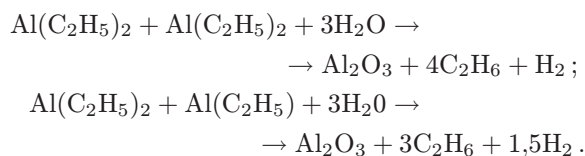
Стадия 1



По мере накопления радикалов $\text{OAl}(\text{OH})$ будет заметно увеличиваться скорость реакции их гибели: **Стадия 2**



Умножив все стехиометрические коэффициенты в реакциях Стадий 1 и 2 на 2 и суммируя затем эти реакции, получим суммарную реакцию (1). Кроме образования радикала $\text{OAl}(\text{C}_2\text{H}_5)$ в реакции (2) на Стадии 1 возможны также реакции с образованием радикала $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и его гибелью в реакциях:



Однако в отличие от Стадии 2 в этих реакциях образуется молекулярный водород, полное сгорание которого связано со сложной цепочкой дальнейших реакций. Поэтому конечные продукты реакции ТЭА с водяным паром (Al_2O_3 и C_2H_6), вероятнее всего, образуются в основном в реакциях (2)–(4).

Кинетические параметры реакций (2)–(4) планируется оценить на основе экспериментальных данных по зажиганию и горению ТЭА в водяном паре.

Заключение

Проведены предварительные эксперименты по самовоспламенению струи жидкого пускового горючего ПГ-2, содержащего ТЭА, в насыщенном водяном паре. В приближении электролитического

взаимодействия предложена схема основных реакций взаимодействия ТЭА с водяным паром.

Литература

1. Dennis Y. D., Ryan T. W. III, Hudson J. L. An investigation of the alcoholysis reactions of triethylaluminum to determine the feasibility of implementing such reactions in a supersonic combustor system // WSS Fall Meeting. — Livermore, CA, USA: Combustion Institute, 1989.
2. Davis S. M., Yilmaz N. Thermochemical analysis of hypergolic propellants based on triethylaluminum/nitrous oxide // Int. J. Aerosp. Eng., 2014. Vol. 2014. Article ID 269836. 5 p. doi: 10.1155/2014/269836.
3. Marsel J., Kramer L. Spontaneous ignition properties of metal alkyls // Symposium (International) on Combustion, 1958. Vol. 7. No. 1. P. 906–912. doi: 10.1016/S0082-0784(58)80135-6.
4. Goncalves R. F. B., Iha K., Rocco J. A. F. Reactive molecular dynamics simulation and chemical kinetic evaluation of combustion of triethylaluminium (TEA) // Quim. Nova, 2018. Vol. 41. No. 5. P. 507–511. doi: 10.21577/0100-4042.20170200.
5. Кузнецов Н. М., Фролов С. М., Стороженко П. А. Расчет стандартной энтальпии образования и теплоты полного сгорания триэтилалюминия в водяном паре и в воздухе // Горение и взрыв, 2019. Т. 12. № 2. С. 10–13. doi: 10.30826/CE19120202.
6. Кузнецов Н. М., Фролов С. М., Стороженко П. А., Шамшин И. О. Кинетическая модель окисления и воспламенения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в воздухе // Горение и взрыв, 2019. Т. 12. № 3. С. 91–97.
7. Кузнецов Н. М., Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М., Стороженко П. А. Кинетическая модель и расчет самовоспламенения микрокапель триэтилалюминия в воздухе // Горение и взрыв, 2019. Т. 12. № 4. С. 104–110. doi: 10.30826/CE19120411.
8. Некрасов Б. В. Курс общей химии. — Госхимиздат, 1952. 971 с.

Поступила в редакцию 12.06.2020

KINETICS OF THE INTERACTION OF TRIETHYLALUMINUM DROPS WITH SUPERHEATED STEAM: EXPERIMENT, PHYSICOCHEMICAL MODEL, AND SCHEME OF CHEMICAL REACTIONS

N. M. Kuznetsov¹, S. M. Frolov^{1,2,3}, I. O. Shamshin^{1,2}, and P. A. Storozhenko⁴

¹N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

²Scientific Research Institute for System Analysis of the Russian Academy of Sciences, 36-1 Nakhimovskii Prosp., Moscow 117218, Russian Federation

³A. G. Merzhanov Institute for Structural Macrokinetics and Material Science of the Russian Academy of Sciences, 8 Acad. Osipyan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation

⁴State Research Center "State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organo-Element Compounds," 38 Entuziastov Shosse, Moscow 105118, Russian Federation

Abstract: Triethylaluminum Al (C₂H₅)₃ (TEA) is considered as a promising fuel for jet propulsion systems, napalms, and incendiary compounds: it and its solutions in hydrocarbon solvents spontaneously ignite upon contact with air and react violently with water. The paper presents the results of preliminary experiments on self-ignition and combustion of a jet of liquid starting fuel PG-2 containing 13% TEA and 87% triethylboron B(C₂H₅)₃ (TEB) in superheated steam. In the approximation of electrolytic interaction, a scheme of the main reactions of the interaction of TEA with water vapor is proposed. It is implied that the reaction of TEA with steam contains two main stages: at the first stage, active radical OAl(OH) and final product C₂H₆ are formed, whereas at the second stage, the other final product, Al₂O₃, is formed.

Keywords: triethylaluminum; steam; self-ignition; kinetics of reactions

DOI: 10.30826/CE20130307

Figure Captions

Figure 1 Schematic of the experimental setup: 1 – argon cylinder; 2 – pressure reducer; 3 – comb; 4 – pressure gauge; 5 – pressure gauge in the tank; 6 – filling funnel; 7 – fuel tank (*n*-hexane); 8 – pyrophoric fuel tank (PG-2); 9 – gate with liquid PMS-5; 10 – low pressure reducer; 11 – rotameter; 12 – lantern; 13 – thermocouple; 14 – wet steam source; 15 – resistive heater; 16 – heater; 17 – source power supply; 18 – nozzle block; and 19 – nozzle

Figure 2 Photo of a TEA flame in superheated steam (top to bottom: steam, flame, heater, and injector)

Acknowledgments

This work was supported by the subsidy given to the N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences to implement the state assignment on the topic No. 0082-2016-0011 "Fundamental studies of conversion processes of energetic materials and development of scientific grounds of controlling these processes" (Registration No. AAAA-A17-117040610346-5), to the Scientific Research Institute for System Analysis to implement the state assignment on the topic No. 0065-2019-0005 "Mathematical modeling of dynamic processes in deformed and reactive media using multiprocessor computational systems" (Registration No. AAAA-A19-119011590092-6), and to the A. G. Merzhanov Institute for Structural Macrokinetics and Material Science (topic 45.2).

References

1. Dennis, Y. D., T. W. Ryan, III, and J. L. Hudson. 1989. An investigation of the alcoholysis reactions of triethylaluminum to determine the feasibility of implementing such reactions in a supersonic combustor system. *WSS Fall Meeting*. Livermore, CA: Combustion Institute.
2. Davis, S. M., and N. Yilmaz. 2014. Thermochemical analysis of hypergolic propellants based on triethylalu-

- minum/nitrous oxide. *Int. J. Aerosp. Eng.* Vol. 2014. Article ID 269836. 5 p. doi: 10.1155/2014/269836.
3. Marsel, J., and L. Kramer. 1958. Spontaneous ignition properties of metal alkyls. *Symposium (International) on Combustion*. 7(1):906–912. doi: 10.1016/S0082-0784(58)80135-6.
 4. Goncalves, R. F. B., K. Iha, and J. A. F. Rocco. 2018. Reactive molecular dynamics simulation and chemical kinetic evaluation of combustion of triethylaluminum (TEA). *Quim. Nova* 41(5):507–511. doi: 10.21577/0100-4042.20170200.
 5. Kuznetsov, N. M., S. M. Frolov, and P. A. Storozhenko. 2019. Raschet standartnoy entalpii obrazovaniya i teploty polnogo sgoraniya trietilaluminiuma v vodyanom pare i v vozdukh [Calculation of the standard enthalpy of formation and heat of complete combustion of triethylaluminum in water vapor and in air]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 12(2):10–13. doi: 10.30826/CE19120202.
 6. Kuznetsov, N. M., S. M. Frolov, P. A. Storozhenko, and I. O. Shamshin. 2019. Kineticheskaya model' okisleniya i vosplamneniya $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ v vozdukh [Kinetic model of oxidation and self-ignition of triethyl aluminum in air]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 12(3):91–97. doi: 10.30826/CE19120310.
 7. Kuznetsov, N. M., V. Ya. Basevich, A. A. Belyaev, S. M. Frolov, and P. A. Storozhenko. 2019. Kineticheskaya model' i raschet samovosplamneniya mikrokapel' trietilaluminiuma v vozdukh [Kinetic model and calculation of self-ignition of triethyl aluminum microdroplets in air]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 12(4):104–110. doi: 10.30826/CE19120411.
 8. Nekrasov, B. V. 1952. *Kurs obshchey khimii* [General chemistry course]. Goskhimizdat Publ. 971 p.

Received June 12, 2020

Contributors

Kuznetsov Nikolay M. (1929–2020) — Doctor of Science in physics and mathematics, professor, chief research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

Frolov Sergey M. (b. 1959) — Doctor of Science in physics and mathematics, head of department, head of laboratory, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; professor, National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; senior research scientist, Scientific Research Institute for System Analysis, Russian Academy of Sciences, 36-1 Nakhimovskii Prosp., Moscow 117218, Russian Federation; head of laboratory, A. G. Merzhanov Institute for Structural Macrokinetics and Material Science of the Russian Academy of Sciences, 8 Acad. Osipyan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation; smfrol@chph.ras.ru

Shamshin Igor O. (b. 1975) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; research scientist, Scientific Research Institute for System Analysis, Russian Academy of Sciences, 36-1 Nakhimovskii Prosp., Moscow 117218, Russian Federation; igor_shamshin@mail.ru

Storozhenko Pavel A. (b. 1950) — Doctor of Science in chemistry, professor, Academician of the Russian Academy of Sciences, director, State Research Center “State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organo-Element Compounds,” 38 Entuziastov Shosse, Moscow 105118, Russian Federation; bigpastor@mail.ru