

УДК 541.124.7

О ВОЗМОЖНОСТИ ГРАВИТАЦИОННОГО РАССЛОЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В РЕАКЦИОННЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

© 2019 г. В. В. Азатыян^{a,*}, В. А. Петухов^b, В. М. Прокопенко^c, Т. Р. Тимербулатов^d

^a Российская академия наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

^b Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова (ИСМАН), Московская область, Черноголовка, Россия

^c Объединенный институт высоких температур, Москва, Россия

^d Группа компаний КОНТИ, Москва, Россия

*e-mail: vylenazatyayn@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.03.2018 г.

После доработки 27.03.2018 г.

Принята к публикации 10.04.2018 г.

Показано, что в хранилищах и в других технологических замкнутых помещениях, содержащих газовые смеси, состоящие из компонентов типа водорода, низших углеводородов, а также не тяжелых фреонов, гравитационное расслоение компонентов при разности высот 15–20 метров составляет лишь доли процента даже в отсутствии конвективных потоков. Отмечено, что в таких условиях газовые смеси однородны по составу и по реакционной способности. Установлено, что в силу конвективных потоков, существующих в реальных условиях, однородность газовой смеси сохраняется при еще большей разности высот.

Ключевые слова: расслоение, гравитация, ингибитор, взрывобезопасность, аэростаты, водород, пропан атомы, радикалы

DOI: 10.1134/S0044453719050030

В связи с различием молекулярных масс компонентов газовых смесей нередко ставится вопрос о расслоении смеси по высоте реакционного пространства или хранилища газовой смеси. При этом указывают на известное гравитационное уменьшение плотности газа (давления) с высотой и на зависимость такого уменьшения плотности от молекулярной массы газовых частиц. Во многих экспериментах реакционные смеси составляют предварительно в смесителях и оставляют для перемешивания. Очевидно, что при заметном расслоении компонентов, означающем изменение реального состава газовой смеси до их ввода в реакцию, могли бы происходить искажения результатов эксперимента. Задача изучения возможности расслоения газовых смесей для выяснения необходимости принудительного их перемешивания связана также с проблемой обеспечения однородности газовых смесей в хранилищах ряда технологических объектов, например, в аэростатах, в бассейнах выдержки отработанного ядерного топлива, в АЭС, а также для обеспечения взрывобезопасности с помощью ингибиторов.

Ниже степень гравитационного расслоения газов рассматривается на примере смеси водоро-

да и пропана в оболочке летательных аппаратов: аэростатов и дирижаблей. Инициаторами возгорания могут являться случайная искра или статическое электричество многих предметов с острыми оконечностями.

Добавление небольших примесей пропана к водороду в работах [1, 2] предложено как метод предотвращения возгорания водорода с кислородом при натекании воздуха в оболочку аппарата. Испытания показали высокую эффективность малых присадок пропана в предотвращении возгорания богатых водородом водородо-воздушных смесей. Метод учитывает, что процессы горения и взрыва газов протекают при обязательном участии активных промежуточных частиц: свободных атомов Н, О и радикалов ОН, быстро реагирующих с исходными молекулярными реагентами по цепному механизму. Реакция же непосредственно между молекулами Н₂ и О₂ в силу очень большой энергии активации чрезвычайно медленна и даже при температурах несколько сот градусов практически не протекает [3].

Цепное горение реализуется благодаря тому, что в быстрых реакциях атомов и радикалов с исходными реагентами, наряду с образованием конечного продукта – воды, происходит также реге-

нерация и размножение этих активных частиц. На основе теоретических и экспериментальных исследований установлено, что молекулы пропана быстро реагируют со свободными атомами и радикалами с образованием продуктов, не участвующих в цепном процессе горения водорода. Таким образом, присадки пропана блокируют цепной путь реакции и тем самым подавляют горение, т.е. ингибируют процесс. Ранее малые присадки смеси пропана и пропилена были успешно использованы также для предотвращения перехода горения водородо-воздушных смесей в детонацию в прямоточном воздушно-реактивном двигателе [4].

Гипотеза о расслоении компонентов исходит из различия их молекулярных масс и из предположения о заметном уменьшении плотности газа с высотой хранилища газовой смеси, например, бассейна выдержки отработанного ядерного топлива или оболочки летательного аппарата. Приведенное ниже рассмотрение показывает, однако, что в реальных условиях, соответствующих ограниченной высоте хранилища, реакционных камер, оболочек летательных аппаратов и т.п., можно с очень большой точностью пренебречь гравитационным расслоением газовых смесей даже в отсутствие конвекции.

Уменьшение плотности газа (изменение числа частиц в единице объема) с высотой описывается известной барометрической формулой, являющейся частным случаем распределения Больцмана по энергиям (например, [5]):

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{MgH}{RT}\right), \quad (1)$$

где N – число частиц в 1 см^3 на высоте H в см, N_0 – их число на высоте $H = 0$ (например, у основания баллона азростата), M – молекулярная масса газа, g – ускорение в поле притяжения земли, равное 981 см/с^2 , R – газовая постоянная, равная $8.31 \times 10^7 \text{ эрг/(моль К)}$, T – температура, равная, например, 293 К .

Для гравитационного расслоения газовой смеси необходимо не только различие масс и отсутствие конвекции, но также значительная высота, на которой сказывается различие плотностей газов с частицами с разной массы в условиях больцмановского распределения. Записав формулу (1) для ингибитора и водорода и поделив эти два уравнения друг на друга, получим:

$$\frac{N_{\text{H}_2}}{N_{\text{In}}} = \frac{N_{\text{H}_2}^0}{N_{\text{In}}^0} \exp\left(\frac{(M_{\text{In}} - M_{\text{H}_2})gH}{RT}\right). \quad (2)$$

Экспоненциальный множитель показывает, во сколько раз изменится отношение концентраций H_2 и ингибитора на высоте H над основанием помещения, M_{In} и M_{H_2} – молярные массы ингибитора – пропана, и водорода.

Молекулярная масса ингибитора равна 44. Подставив эту величину вместе с M_{H_2} , равным как известно, 2, а также приведенные выше остальные величины в формулу (2) убеждаемся, что, например, на высоте 1500 см, от основания оболочки летательного аппарата отношение $N_{\text{H}_2}/N_{\text{In}}$ увеличится меньше, чем на 0.2%. Такое же незначительное расслоение характерно для смеси воздуха и Фреона 23.

Таким образом, гравитационного расслоения водорода и ингибитора практически нет. Более того, если при составлении газовой смеси вначале имеется некоторое расслоение по высоте, то в силу распределения Больцмана со временем, определенным уравнением Эйнштейна–Смолуховского [5, 6], произойдет практически полное перемешивание. Эта закономерность наблюдается в известном явлении распространения запаха пахучей жидкости, например, керосина, пролитого случайно на пол замкнутого помещения.

Гравитационное расслоение газовой смеси возможно лишь при такой высоте над нулевым уровнем хранилища, при которой происходит заметное уменьшение плотности газа. Из уравнения (1) следует, что даже при разности высот 200 метров давление (плотность) воздуха при 293 К падает лишь на 2%. Но существующие в реальных условиях конвективные потоки фактически устраняют расслоение компонентов также при такой разности высот над уровнем Земли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимербулатов Т.Р., Азатян В.В., Школдыченко В.З. Патент РФ. 2011. RU № 2434927.
2. Азатян В.В., Тимербулатов Т.Р., Школдыченко В.З. Патент РФ. 2012. RU № 2441685.
3. Азатян В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. 2017. М.: Изд. РАН. 432 с.
4. Azatyany V.V., Avvazyan R.G., Vedeshkin G.K., Iskra V.A. // Proc. International Symposium "Hydrogen 12". 1998. Buenos Aires. P. 15.
5. Сивухин Д.В. Общий курс физики. М.: Наука, 1979. Т. 2. 551 с.
6. Ландау Л.Д., Ахеизер А.И., Лифшиц Е.М. Общий курс физики. Механика и молекулярная физика. М.: Наука, 2014. 397 с.