

## Определение агрегатного состояния, КПП и порога гетерогенности ТВС

1. Название вещества: пропан\_пример\_приказ\_137 ГГ СЗН8.

2. Определение агрегатного состояния:

- газ;

осуществляется на основе сравнения температуры смеси ТВС ( $t_{\text{ТВС}}=15$ ), °С, путем сравнения с:

- температурой плавления при нормальных условиях, °С ( $T_{\text{плвл}}=-187,690$  °С);

- температура кипения при нормальных условиях, °С ( $T_{\text{кип}}=-42,060$  °С),

если  $T_{\text{плвл}} < t_{\text{ТВС}} < T_{\text{кип}}$ , то вещество - жидкость;

если  $T_{\text{плвл}} \geq t_{\text{ТВС}}$ , то вещество твёрдое;

если  $T_{\text{кип}} \leq t_{\text{ТВС}}$ , то вещество газ.

В рамках допущения принято, если температура ТВС немного больше температуры кипения, то вещество считается паром, если намного больше (например, на 50-100 градусов), то газом. В рамках существующего подхода принято, что пар и газ ведут себя как идеальный газ.

При фактической температуре  $t_{\text{ТВС}} = 15$  °С вещество находится в газообразном состоянии:

$T_{\text{кип}}=-42,060$  °С меньше или равно  $t_{\text{ТВС}}=15$  °С.

3. Определение концентрационных пределов распространения (КПП) в размерностях % об и г/м<sup>3</sup>.

БД – значение принято из базы данных (справочное)

Пределы	НКПП		Сст	ВКПП		Сг	Установ. польз.	
Формула	БД	Ф-1	Ф-3	БД	Ф-1	БД ВКПП	Сг	Сст
% об	2,310	2,079	4,032	9,500	12,034	9,500	9,500	4,032
Формула	Ф-4	Ф-4	Ф-4	Ф-4	Ф-4	Ф-4		
г/м <sup>3</sup>	43,095	38,786	75,225	177,231	224,499	177,231	177,231	75,221

Расчётные формулы определения концентраций:

$$\varphi_{\text{Сн или в}}^{\% \text{ об}} = 100 / (a_m \cdot \beta + b_m), \% \text{ об} \quad (1)$$

$$\varphi_{\text{Сн или в}}^{\% \text{ об}} = \frac{100 \cdot p_{\text{н или в}}}{p_{\text{атм}}}, \% \text{ об} \quad (2)$$

$$\varphi_{\text{Сст}}^{\% \text{ об}} = 100 / (1 + 4,76 \cdot \beta), \% \text{ об} \quad (3)$$

$$\varphi_{\text{С}(\varphi^{\% \text{ об}})}^{\text{масс}} = \frac{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot \varphi^{\% \text{ об}} \cdot M \cdot p}{T_{\text{ТВС}}}, \text{ г/м}^3 \quad (4)$$

$$\varphi_{\text{Сг}(P_{\text{нас}})}^{\text{масс}} = V_m \cdot M = \frac{1000 \cdot P_{\text{нас}}}{RT_{\text{ТВС}}} \cdot M, \text{ г/м}^3 \quad (5)$$

коэффициент 1000 только если  $P_{\text{нас}}$  имеет размерность кПа.

$$\varphi_{\text{Сг}(P_{\text{нас}})}^{\% \text{ об}} = \frac{\varphi_{\text{Сг}(P_{\text{нас}})}^{\text{масс}} \cdot T_{\text{ТВС}}}{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot M \cdot p}, \% \text{ об} \quad (6)$$

**В формуле (1):**

$a_m, b_m$  - универсальные константы, имеющие следующие значения:

	$a_m$	$b_m$
Для вычисления нижнего предела	8,684	4,679
Для вычисления верхнего предела:		
при $\beta \leq 7,5$	1,550	0,560
при $\beta > 7,5$	0,768	6,554

$\beta$  – коэффициент избытка кислорода в реакции горения, определяется:

$$\beta = n_C + n_S + \frac{n_H - n_X}{4} - \frac{n_O}{2} + 1.25n_P$$

где  $n_C, n_S, n_H, n_O, n_P$  – число атомов, соответственно, углерода, серы, водорода, кислорода, фосфора в молекуле соединения;

$n_X$  – число атомов галогенов в молекуле соединения, окисляющих водород до галогенводорода или углерод до галогенуглерода вида  $CX_4$ .; галогены: F, Br, Cl, I

### В формуле (2):

Оценка границ применимости уравнения Антуана:

$p_{Tmin} \leq t_{TBC} \leq p_{Tmax}$  уравнение применимо;

$p_{Tmin} > t_{TBC} > p_{Tmax}$  уравнение не применимо;

$p_{Tmin}$  и  $p_{Tmax}$  – температурные пределы применимости уравнения Антуана, соответствуют значениям из БД (справочные).

$p_{н \text{ или } в}$  – давление насыщенного пара вещества при температуре, соответствующей нижнему (или верхнему) пределу воспламенения, кПа;  $p_{атм}$  – атмосферное давление, кПа, принимается равным 101,325 кПа.

Температуры, соответствующие пределам воспламенения соответствуют значениям из БД (справочные):

NTPR – нижний температурный предел распространения пламени, °C;

VTPR – верхний температурный предел распространения пламени, °C;

$p_{н \text{ или } в}$  – определяется по уравнению Антуана:

$$\lg P_{\text{нас}} = pA - \frac{pB}{pCa + t}$$

$pA, pB$  и  $pCa$  – коэффициенты уравнения, определяются из БД;  $P_{\text{нас}}$  имеет размерность кПа.

$t$  – температуры, соответствующие пределам воспламенения (соответствуют значениям из БД для NTPR и VTPR), °C.

### В формуле (3):

$\beta$  – коэффициент избытка кислорода в реакции горения, определяется как и в формуле (1).

### В формуле (4):

где  $\varphi\%$  об содержание газа, % об;  $M$  молярная масса, г/моль;  $p$  – давление газа (принимается по атмосферному), мм. рт.ст. принимается равной 760;  $T_{TBC}$  – фактическая температура газа, К.

### В формуле (5):

Оценка границ применимости уравнения Антуана производится аналогично формулы (2).

$\varphi_{C_{Г(P_{\text{нас}})}^{\text{масс}}}$  – максимально возможная массовая концентрация пара при температуре окружающей среды, соответствует давлению насыщенного пара в условиях равновесия жидкость - пар при неподвижной атмосфере (штиль);

$V_{\text{м}}$  – парциальный мольный объем газа (г/моль, кг/кмоль) при расчётной температуре  $T_{\text{ТВС}}$  в К и атмосферном давлении  $P_{\text{атм}}$  в кПа;

$M$  молярная масса, г/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/(моль\*К).

$P_{\text{нас}}$  – давление насыщенного пара, кПа; определяется по уравнению Антуана, как и в формуле (2)

### В формуле (6):

$\varphi_{C_{Г(P_{\text{нас}})}^{\% \text{ об}}}$  – максимально возможная объёмная концентрация пара при фактической температуре, соответствует давлению насыщенного пара в условиях неподвижной атмосферы (штиль);

$\varphi_{C_{Г(P_{\text{нас}})}^{\text{масс}}}$  – максимально возможная массовая концентрация пара при фактической температуре, соответствует давлению насыщенного пара в условиях неподвижной атмосферы (штиль), получена из формулы (5);

$M$  молярная масса, г/моль;  $p$  – давление газа (принимается по атмосферному), мм. рт. ст., по умолчанию принимается равной 760;  $T_{\text{ТВС}}$  – фактическая температура газа, К.

### Расчёт

#### Формула (1):

BruttoFormula	nC	nH	nO	nS	nX	nP
C3H8	3	8	0	0	0	0

$$\beta = n_C + n_S + \frac{n_H - n_X}{4} - \frac{n_O}{2} + 1.25n_P = 3 + 0 + (8 - 0)/4 - 0/2 + 1.25 \cdot 0 = 5,000$$

$$\varphi_{\text{НКПР}} = 100 / (a_m \cdot \beta + b_m) = 100 / (8,684 \cdot 5,000 + 4,679) = 2,079 \% \text{ об}$$

Проверка условия  $\beta = 5,000$  меньше или равно 7,5

$$\varphi_{\text{ВКПР}} = 100 / (a_m \cdot \beta + b_m) = 100 / (1,55 \cdot 5,000 + 0,56) = 12,034 \% \text{ об}$$

#### Формула (2):

Оценка границ применимости уравнения Антуана:

pTmin	pTmax	t <sub>ТВС</sub>
-187,690	-42,060	15

для  $t_{\text{ТВС}} = 15$  °C:  $pT_{\text{max}} < t_{\text{ТВС}}$  уравнение не применимо.

#### Формула (3):

$$\beta = 5,000$$

$$\varphi_{C_{CT}}^{\% \text{ об}} = 100 / (1 + 4,76 \cdot \beta) = 100 / (1 + 4,76 \cdot 5,000) = 4,032 \% \text{ об}$$

#### Формула (4)

$$M=44,097, T_{TBC}=273,15+t_{TBC}=273,15+(15)=288,150 \text{ К}, p=760,014 \text{ мм рт.ст.}$$

Пересчёт значения  $\varphi_{C_{CT}}^{\% \text{ об}} = 4,032 \% \text{ об}$  рассчитанной по формуле (3) в массовую концентрацию  $\text{г/м}^3$ :

$$\varphi_{C_{(\varphi^{\% \text{ об}})}}^{\text{масс}} = \frac{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot \varphi^{\% \text{ об}} \cdot M \cdot p}{T_{TBC}} = (16,04 \cdot 10^{(-2)} \cdot 4,032 \cdot 44,097 \cdot 760,014) / 288,150 = 75,225 \text{ г/м}^3$$

Пересчёт значения НКПР из БД  $\varphi_{C_H}^{\% \text{ об}} = 2,310 \% \text{ об}$  в массовую концентрацию  $\text{г/м}^3$  для НКПР:

$$\varphi_{C_{(\varphi^{\% \text{ об}})}}^{\text{масс}} = \frac{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot \varphi^{\% \text{ об}} \cdot M \cdot p}{T_{TBC}} = (16,04 \cdot 10^{(-2)} \cdot 2,310 \cdot 44,097 \cdot 760,014) / 288,150 = 43,095 \text{ г/м}^3$$

Пересчёт значения НКПР по формуле (1)  $\varphi_{C_H}^{\% \text{ об}} = 2,079 \% \text{ об}$  в массовую концентрацию  $\text{г/м}^3$ :

$$\varphi_{C_{(\varphi^{\% \text{ об}})}}^{\text{масс}} = \frac{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot \varphi^{\% \text{ об}} \cdot M \cdot p}{T_{TBC}} = (16,04 \cdot 10^{(-2)} \cdot 2,079 \cdot 44,097 \cdot 760,014) / 288,150 = 38,786 \text{ г/м}^3$$

Пересчёт значения ВКПР из БД  $\varphi_{C_H}^{\% \text{ об}} = 9,500 \% \text{ об}$  в массовую концентрацию  $\text{г/м}^3$ :

$$\varphi_{C_{(\varphi^{\% \text{ об}})}}^{\text{масс}} = \frac{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot \varphi^{\% \text{ об}} \cdot M \cdot p}{T_{TBC}} = (16,04 \cdot 10^{(-2)} \cdot 9,500 \cdot 44,097 \cdot 760,014) / 288,150 = 177,231 \text{ г/м}^3$$

Пересчёт значения ВКПР по формуле (1)  $\varphi_{C_H}^{\% \text{ об}} = 12,034 \% \text{ об}$  в массовую концентрацию  $\text{г/м}^3$ :

$$\varphi_{C_{(\varphi^{\% \text{ об}})}}^{\text{масс}} = \frac{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot \varphi^{\% \text{ об}} \cdot M \cdot p}{T_{TBC}} = (16,04 \cdot 10^{(-2)} \cdot 12,034 \cdot 44,097 \cdot 760,014) / 288,150 = 224,499 \text{ г/м}^3$$

#### Формула (5) и Формула (6)

Оценка границ применимости уравнения Антуана аналогично формуле (2):

Концентрация для $t_{TBC} = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$p_{Tmax} = -42,060 \text{ }^{\circ}\text{C} < t_{TBC}$
% об	$\varphi_{C_{Г(ВКПР\_БД)}}^{\text{масс}}, \varphi_{C_{Г(ВКПР\_БД)}}^{\% \text{ об}}$
$\text{г/м}^3$	9,500
	177,231

#### Вывод.

Облако ТВС формируется при фактической температуре ( $t_{TBC} = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) - вещество находится в газообразном состоянии.

Давление насыщенных паров находится за пределами границ уравнения Антуана. Максимально возможные концентрации для значений  $C_{Г}$  при неподвижном состоянии атмосферы (штиль) могут быть приняты по ВКПР, при котором ещё возможны процессы горения ТВС: объёмная 9,500 % об и массовая 177,231  $\text{г/м}^3$ .

Значения стехиометрической концентрации принять: объёмная 4,032 % об и массовая 75,225 г/м<sup>3</sup>.

**Пользователем выбраны:**  $C_T = 9,500$  % об,  $C_{CT} = 4,032$  % об или ( $C_T = 177,231$  г/м<sup>3</sup>,  $C_{CT} = 75,221$  % г/м<sup>3</sup>).

### 3. Определение порога гетерогенности ТВС

Рекомендациями настоящего Руководства п. 17 предполагается, что смесь является гетерогенной, если более 50% топлива в ней содержится в виде капель, иначе ТВС считается газовой. Такая оценка может быть произведена исходя из величины давления насыщенных паров и времени формирования облака. Для летучих веществ, таких как пропан, при температуре +20 °С смесь можно считать газовой, а для веществ с низким давлением насыщенного пара (распыл дизельного топлива при +20° С) расчеты проводятся в предположении гетерогенной ТВС.

В приведенной таблице ниже произведена оценка давления насыщенных паров ряда веществ, относящихся к ЛВЖ и ГГ при температуре +20° С. Давление насыщенных паров дизельного топлива на значительно меньше, чем для пропана, где для последнего расчёт произведен за пределами применимости уравнения Антуана ( $p_{Tmax} = -42,06 < +20^{\circ}C$ ) и приведена в качестве сравнения летучести его паров. Для веществ (бензин, метиловый спирт, винилацетат) значения одного порядка. Кумол достаточно близкий к дизельным топливам.

Name	pA	pB	pCa	pTmin, °C	pTmax, °C	Tvsp, °C	Rнас, 20 °C, кПа	T, °C, при которой Rнас≤10кПа
Дизельное топливо "Л" (ГОСТ 305-73)	5,00 1	1314,04	192,47 3	-10	246,5	40	0,0656	135,92
Дизельное топливо "З" (ГОСТ 305-73)	5,07 8	1255,73	199,52 3	-35	209,5	35	0,228	108,4
Кумол	6,06 2	1461,38 5	207,86 6	-96	152,394	37	0,446	80,8
Бензин АИ-93 (зимний) (ГОСТ 2084-67)	4,26 5	695,019	223,22	-65	84,4	-36	25,56	-10,35
Метиловый спирт	7,20 8	1588,37 1	240,78 9	-97,9	64,511	8	13,114	15,05
Винилацетат	6,35 4	1305,51 2	227,54 6	-100,2	72,706	-5	12,022	16,3
Пропан	5,95 5	813,864	248,11 6	-187,69	-42,06	-96	831,66	-83,75

Проведенная оценка позволяет установить порог гетерогенности ТВС по значению насыщенных паров: смесь считается гетерогенной, если при заданной температуре окружающей среды, давление насыщенных паров не более 10 кПа, иначе смесь считается газовой.

Оценка этого критерия приведена в крайнем столбце, в котором приведены температуры для выбранных смесей, выше которых данная ТВС считается газовой.

Температура вспышки (Tvsp) приведена для качественной оценки веществ к переходу в гетерогенное состояние.

Исходя из данных рекомендаций, пользователь вправе производить корректировку гетерогенности.

Пользователем выбран порог гетерогенности 10 кПа.

Определение порога гетерогенности для выбранного вещества:

Наименование ТВС	Rнас, кПа при верхней границе применимости уравнения Антуана $t_{pTmax} = -42,060$ °C	Расчётная $t_{TBC}$ , °C, при пороге гетерогенности $R_{нас} \leq 10$
------------------	---	---

		кПа
пропан_пример_прика з_137 ГГ С3Н8	101,326	-83,880

$$\lg p_B = pA - \frac{pB}{pCa+t_{pTmax}} = 5,955 - 813,864 / (248,116 + (-42,060)) = 2,006$$

$$p_B = 10^{(2,006)} = 101,326 \text{ кПа}$$

### **Вывод.**

При фактической температуре  $t_{TBC} = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$  вещество находится в газообразном состоянии, смесь рассчитывается как газовая, т.к.  $P_{нас} > 10 \text{ кПа}$ . При температурах равной или менее  $-83,880 \text{ }^{\circ}\text{C}$  смесь будет рассчитываться как гетерогенная.