

Определение агрегатного состояния, КПП и порога гетерогенности ТВС

1. Название вещества: ацетон ЛВЖ СЗН6О.

2. Определение агрегатного состояния:

- жидкость;

осуществляется на основе сравнения температуры смеси ТВС ($t_{\text{ТВС}}=5$), °С, путем сравнения с:

- температурой плавления при нормальных условиях, °С ($T_{\text{плвл}}=-95,350$ °С);

- температура кипения при нормальных условиях, °С ($T_{\text{кип}}=56,061$ °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 $t_{\text{ТВС}} = 5$ °С вещество находится в жидком состоянии:

$T_{\text{плвл}}=-95,350$ °С $< t_{\text{ТВС}}=5$ °С $< T_{\text{кип}}=56,061$ °С.

3. Определение концентрационных пределов распространения (КПП) в размерностях % об и г/м³.

БД – значение принято из базы данных (справочное)

Пределы	НКПП			Сст	ВКПП			Сг	Установ. польз.	
Формула	БД	Ф-1	Ф-2	Ф-3	БД	Ф-1	Ф-2	Ф-6	Сг	Сст
% об	2,700	2,537	2,793	4,990	13,000	14,793	12,701	11,95307	11,953	4,990
Формула	Ф-4	Ф-4	Ф-4	Ф-4	Ф-4	Ф-4	Ф-4	Ф-5		
г/м ³	68,729	64,582	71,091	127,021	330,915	376,553	323,304	304,26	304,264	127,020

Расчётные формулы определения концентраций:

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

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

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

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

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

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

β – 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):

β – 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).

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

V_m – 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):

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

$\varphi_{C\Gamma(P_{\text{нас}})}^{\text{масс}}$ – 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
C3H6O	3	6	1	0	0	0

$$\beta = n_C + n_S + \frac{n_H - n_X}{4} - \frac{n_O}{2} + 1.25n_P = 3 + 0 + (6 - 0)/4 - 1/2 + 1.25 \cdot 0 = 4,000$$

$$\varphi_{\text{НКПР}} = 100 / (a_m \cdot \beta + b_m) = 100 / (8,684 \cdot 4,000 + 4,679) = 2,537 \% \text{ об}$$

Проверка условия $\beta = 4,000$ меньше или равно 7,5

$$\varphi_{\text{ВКПР}} = 100 / (a_m \cdot \beta + b_m) = 100 / (1,55 \cdot 4,000 + 0,56) = 14,793 \% \text{ об}$$

Формула (2):

Оценка границ применимости уравнения Антуана:

pTmin	pTmax	t _{ТВС}
-15,000	93,000	5

для $t_{\text{ТВС}} = 5^\circ\text{C}$: $pT_{\text{min}} \leq t_{\text{ТВС}} \leq pT_{\text{max}}$ уравнение применимо.

NTPR	VTPR
-20,600	6,200

pA	pB	pCa
6,256	1216,938	230,270

$$\lg p_H = pA - \frac{pB}{pCa + t_{NTPR}} = 6,256 - 1216,938 / (230,270 + (-20,600)) = 0,452$$

$$p_H = 10^{(0,452)} = 2,830 \text{ кПа}$$

$$\lg p_B = pA - \frac{pB}{pCa + t_{VTPR}} = 6,256 - 1216,938 / (230,270 + (6,200)) = 1,110$$

$$p_B = 10^{(1,110)} = 12,869 \text{ кПа}$$

$$\varphi_{C_H}^{\% \text{ об}} = \frac{100 \cdot p_H}{p_{\text{атм}}} = 100 \cdot 2,830 / 101,325 = 2,793 \% \text{ об}$$

$$\varphi_{C_B}^{\% \text{ об}} = \frac{100 \cdot p_B}{p_{\text{атм}}} = 100 \cdot 12,869 / 101,325 = 12,701 \% \text{ об}$$

Формула (3):

$$\beta = 4,000$$

$$\varphi_{C_{\text{ст}}}^{\% \text{ об}} = 100 / (1 + 4,76 \cdot \beta) = 100 / (1 + 4,76 \cdot 4,000) = 4,990 \% \text{ об}$$

Формула (4)

$$M = 58,080, T_{\text{ТВС}} = 273,15 + t_{\text{ТВС}} = 273,15 + (5) = 278,150 \text{ К}, p = 760,014 \text{ мм рт.ст.}$$

Пересчёт значения $\varphi_{C_{\text{ст}}}^{\% \text{ об}} = 4,990 \% \text{ об}$ рассчитанной по формуле (3) в массовую концентрацию г/м³:

$$\varphi_{C_{(\varphi^{\% \text{ об}})}^{\text{масс}}} = \frac{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot \varphi^{\% \text{ об}} \cdot M \cdot p}{T_{\text{ТВС}}} = (16,04 \cdot 10^{(-2)} \cdot 4,990 \cdot 58,080 \cdot 760,014) / 278,150 = 127,021 \text{ г/м}^3$$

Пересчёт значения НКПР из БД $\varphi_{C_H}^{\% \text{ об}} = 2,700 \% \text{ об}$ в массовую концентрацию г/м³ для НКПР:

$$\varphi_{C_{(\varphi^{\% \text{ об}})}^{\text{масс}}} = \frac{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot \varphi^{\% \text{ об}} \cdot M \cdot p}{T_{\text{ТВС}}} = (16,04 \cdot 10^{(-2)} \cdot 2,700 \cdot 58,080 \cdot 760,014) / 278,150 = 68,729 \text{ г/м}^3$$

Пересчёт значения НКПР по формуле (1) $\varphi_{C_H}^{\% \text{ об}} = 2,537 \% \text{ об}$ в массовую концентрацию г/м³:

$$\varphi_{C_{(\varphi^{\% \text{ об}})}^{\text{масс}}} = \frac{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot \varphi^{\% \text{ об}} \cdot M \cdot p}{T_{\text{ТВС}}} = (16,04 \cdot 10^{(-2)} \cdot 2,537 \cdot 58,080 \cdot 760,014) / 278,150 = 64,582 \text{ г/м}^3$$

Пересчёт значения НКПР по формуле (2) $\varphi_{C_H}^{\% \text{ об}} = 2,793 \% \text{ об}$ в массовую концентрацию г/м³:

$$\varphi_{C_{(\varphi^{\% \text{ об}})}^{\text{масс}}} = \frac{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot \varphi^{\% \text{ об}} \cdot M \cdot p}{T_{\text{ТВС}}} = (16,04 \cdot 10^{(-2)} \cdot 2,793 \cdot 58,080 \cdot 760,014) / 278,150 = 71,091 \text{ г/м}^3$$

Пересчёт значения ВКПР из БД $\varphi_{C_H}^{\% \text{ об}} = 13,000 \% \text{ об}$ в массовую концентрацию г/м³:

$$\varphi_{C_{(\varphi^{\% \text{ об}})}^{\text{масс}}} = \frac{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot \varphi^{\% \text{ об}} \cdot M \cdot p}{T_{\text{ТВС}}} = (16,04 \cdot 10^{(-2)} \cdot 13,000 \cdot 58,080 \cdot 760,014) / 278,150 = 330,915 \text{ г/м}^3$$

Пересчёт значения ВКПР по формуле (1) $\varphi_{\text{CH}}^{\% \text{ об}} = 14,793$ % об в массовую концентрацию г/м³:

$$\varphi_{C(\% \text{ об})}^{\text{масс}} = \frac{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot \varphi^{\% \text{ об}} \cdot M \cdot p}{T_{\text{TBC}}} = (16,04 \cdot 10^{-2}) \cdot 14,793 \cdot 58,080 \cdot 760,014 / 278,150 = 376,553 \text{ г/м}^3$$

Пересчёт значения ВКПР по формуле (2) $\varphi_{\text{CH}}^{\% \text{ об}} = 12,701$ % об в массовую концентрацию г/м³:

$$\varphi_{C(\% \text{ об})}^{\text{масс}} = \frac{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot \varphi^{\% \text{ об}} \cdot M \cdot p}{T_{\text{TBC}}} = (16,04 \cdot 10^{-2}) \cdot 12,701 \cdot 58,080 \cdot 760,014 / 278,150 = 323,304 \text{ г/м}^3$$

Формула (5)

Оценка границ применимости уравнения Антуана аналогично формуле (2).

Для $t_{\text{TBC}} = 5$ °C, $T_{\text{TBC}} = 273,15 + t_{\text{TBC}} = 273,15 + (5) = 278,150$

$$\lg P_{\text{нас}} = pA - \frac{pB}{pCa + t_{\text{TBC}}} = 6,256 - 1216,938 / (230,270 + (5)) = 1,083$$

$$P_{\text{нас}} = 10^{(1,083)} = 12,115 \text{ кПа}$$

$$\varphi_{C_{\Gamma(P_{\text{нас}})}}^{\text{масс}} = V_{\text{м}} \cdot M = 5,239 \cdot 58,080 = 304,259 \text{ г/м}^3$$

$$V_{\text{м}} = \frac{1000 \cdot P_{\text{нас}}}{RT_{\text{TBC}}} = (1000 \cdot 12,115) / (8,314 \cdot 278,150) = 5,239 \text{ моль/м}^3$$

Формула (6)

Пересчёт значения по формуле (5) $\varphi_{C_{\Gamma(P_{\text{нас}})}}^{\text{масс}} = 304,259$ г/м³ в объёмную концентрацию % об:

$$\varphi_{C_{\Gamma(P_{\text{нас}})}}^{\% \text{ об}} = \frac{\varphi_{C_{\Gamma(P_{\text{нас}})}}^{\text{масс}} \cdot T_{\text{TBC}}}{16,04 \cdot 10^{-2} \cdot M \cdot p} = (304,259 \cdot 278,150) / (16,04 \cdot 10^{-2}) \cdot 58,080 \cdot 760,014 = 11,953 \text{ % об}$$

Вывод.

При фактической температуре ТВС ($t_{\text{TBC}} = 5$ °C, $T_{\text{TBC}} = 273,15 + t_{\text{TBC}} = 273,15 + (5) = 278,150$ К вещество находится в жидком состоянии, над поверхностью которого формируется облако ТВС с давлением насыщенного пара 12,115 кПа и максимально возможными концентрациями для неподвижного состояния атмосферы (штиль): объёмная 11,95307 % об и массовая 304,26 г/м³, которые рекомендуется принимать для значений C_{Γ} , если данное значение находится в границах между НКПР и ВКПР, иначе принимать по значению вышедшего за границу концентрационного предела распространения пламени (КПР), при котором ещё возможны процессы горения ТВС:

	C_{Γ}		НКПР		C_{Γ}		ВКПР		C_{Γ}
% об		<	2,700	≤	304,259	≤	13,000	<	
г/м ³		<	68,729	≤	11,953	≤	330,915	<	

Значения стехиометрической концентрации принять: объёмная 4,990 % об и массовая 127,021 г/м³.

Пользователем выбраны: $C_{\Gamma} = 11,953$ % об, $C_{\text{ст}} = 4,990$ % об или ($C_{\Gamma} = 304,264$ г/м³, $C_{\text{ст}} = 127,020$ г/м³).

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	Pнас, 20 °C, кПа	T, °C, при которой Pнас≤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	Pнас, кПа при фактической $t_{TBC} = 5^{\circ}C$	Расчётная t_{TBC} , °C, при пороге гетерогенности $P_{нас} \leq 10$ кПа
ацетон ЛВЖ СЗН6О	12,115	1,271

Вывод.

При фактической температуре $t_{\text{твс}} = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ вещество находится в жидком состоянии, смесь рассчитывается как газовая, т.к. $P_{\text{нас}} (12,115\text{ кПа}) > 10\text{ кПа}$. При температурах равной или менее $1,271\text{ }^{\circ}\text{C}$ смесь будет рассчитываться как гетерогенная.