

Краевая научно-практическая конференция учебно-исследовательских и
проектных работ учащихся 6-11 классов
«Прикладные и фундаментальные вопросы математики»

Математическое моделирование

**Исследование процесса испарения опасных веществ из
аварийных проливов на объектах химического профиля**

Иванцов Денис Андреевич,
11 кл., МБОУ «Лицей №1» г. Перми,

Хлуденев Александр Григорьевич,
к.т.н., доцент ПНИПУ

Пермь. 2013.

Содержание

Введение	3
1. Анализ состояния проблемы оценки воздействия на окружающую среду объектов нефтехимии	5
1.1. Модели испарения	5
1.2. Обоснование выбора направления исследований	13
1.3. Выводы по разделу	14
2. Экспериментальные исследования испарения опасных веществ с поверхности горячих проливов в условиях различной подвижности воздушной среды	15
2.1. Описание экспериментальной установки и методики проведения работ	17
2.2. Исследование кинетических параметров процесса испарения опасных веществ в политермических условиях	
2.3. Выводы по разделу	29
Заключение	30
Список использованной литературы	31
Приложения 1. Программа учебно-исследовательской работы	35
Приложение 2. Фотографии	36

Введение

Эксплуатация производственных объектов нефтехимического комплекса, концентрирующихся преимущественно в крупных городах, сопряжена с опасностью их активного воздействия на экологическое состояние окружающей среды как в нормальных (штатных) режимах функционирования, так и при возможных ситуациях, не предусмотренных действующими технологическими регламентами (залповые, массированные выбросы опасных химических веществ). Обеспечение приемлемого уровня экологической безопасности объектов нефтехимии может быть достигнуто путем прогнозирования опасностей и их проявлений на основе концепции риска — наиболее эффективного инструмента противодействия негативному техногенному влиянию на окружающую среду.

Системный подход к прогнозированию риска эксплуатации производственных объектов предполагает одновременный учет как штатного (систематического) риска, обуславливающего эволюционный характер изменения качества окружающей среды, так и нештатного риска вследствие проявлений возможных инцидентов с кризисным характером экологических нарушений [1-7].

Оценка риска при нормальных условиях функционирования объекта — достаточно изученный вопрос [8-21] и успешно осуществляется как при проектировании, так и на стадии его эксплуатации (процедуры ОВОС, тома ПДВ, ПДС и т.д.).

Менее изученной является процедура оценки нештатного риска, связанного с нерегламентированными выбросами и сбросами опасных химических веществ. В то же время исследованиями ряда авторов [1, 3-6] показано, что уровень опасности при возникновении инцидентов значительно выше уровня опасности от объекта, функционирующего при нормальном режиме. Поэтому именно оценки нештатного риска представляют наибольший интерес в качестве меры экологической опасности, порождаемой техногенным

объектом.

Количественной характеристикой риска является функция от частоты возникновения инцидентов и ожидаемого ущерба при их проявлении [1, 2, 4-7, 22, 23]. Определяющее соотношение для прогнозирования оценок риска может быть представлено в виде [23]:

$$R = [P(A)] \cdot \left[\sum_{i=1}^k P(C_i|A) \cdot y_i \right], \quad (1)$$

где $P(A)$ — вероятность (частота) появления опасного события; характеризует причинные составляющие риска; $P(C_i|A)$ — вероятность причинения ущерба y_i окружающей среде, характеризующая последствия проявления инцидентов.

Для прогнозирования экологических последствий проявления инцидентов на нефтехимических производствах (т.е. определения второго члена в уравнении (1)) важную роль играют модели испарения опасных веществ со свободной поверхности аварийных проливов. Они позволяют охарактеризовать интенсивность поступления в окружающую среду паров токсичной или легковоспламеняющейся жидкости, обуславливающую силу токсического или взрывного воздействия.

В известных немногочисленных и разноречивых моделях испарения не принимается во внимание специфичный для нефтехимических объектов нестационарный характер испарения опасных веществ с поверхности горячих проливов, что снижает достоверность прогнозных оценок риска.

Налицо существование проблемной ситуации – необходимость осуществления объективной оценки экологических последствий промышленного контакта объектов нефтехимии с окружающей средой с учетом условий функционирования технологического оборудования и дефицит существующих моделей испарения, применяемых для математического описания инцидентов, связанных с выбросами опасных химических веществ.

1. Анализ состояния проблемы оценки воздействия на окружающую среду объектов нефтехимии

1.1. Модели испарения

При формировании математических моделей проявлений инцидентов, например, разгерметизации, сопровождающейся высвобождением накопленного в человеко-машинной системе токсического или энергетического потенциала, большое значение имеет правильный выбор моделей испарения жидкости с поверхности.

Необходимость проведения реалистичной количественной оценки последствий проявлений инцидентов приобретает особую актуальность для нефтехимических производств ввиду их повышенной экологической опасности.

Для прогнозирования экологических последствий проявления инцидентов на нефтехимических производствах важную роль играют модели испарения опасных веществ (ОВ) со свободной поверхности аварийных проливов. Они позволяют охарактеризовать интенсивность поступления в окружающую среду паров токсичной или легковоспламеняющейся жидкости, обуславливающую силу токсического или взрывного воздействия.

подавляющее большинство технологических сред в нефтехимическом оборудовании (свыше 90 %) характеризуется температурами, близкими к температурам кипения.

Следовательно, при дальнейшем рассмотрении вопросов моделирования последствий инцидентов, связанных с разгерметизацией оборудования, целесообразно уделить особое внимание возможности наиболее опасного по своим последствиям горячего пролива опасных веществ на подстилающую поверхность и его последующему нестационарному вследствие остывания испарению.

Оценивая ситуацию, сложившуюся в области прогнозирования возможных последствий проявлений инцидентов, следует отметить, что практика оценки массы опасного вещества при испарении из проливов предшествовала развитию детальных исследований. Так, в литературе не нашли отражения важные вопросы, связанные с кинетикой нестационарного (неизотермического) испарения.

В основу известных и широко применяемых в практике оценки риска моделей испарения положена теория стефановского потока [24]. Основным качественным выводом этой теории является то, что при температурах окружающего воздуха, низких по сравнению с температурой кипения жидкости, процесс испарения лимитируется диффузией, а при высоких — теплоотдачей. При этом интенсивность испарения W (кг/м²·с) для изотермического процесса (ненагретые жидкости) рекомендуется оценивать по следующей полуэмпирической формуле [25]:

$$W = 10^{-6} \cdot \eta \cdot \sqrt{M} \cdot P_H, \quad (2)$$

где η — коэффициент, принимаемый по табл. 1.2 в зависимости от скорости и температуры воздушного потока над поверхностью испарения;

M — молярная масса жидкости, кг/кмоль; P_H — давление насыщенного пара при расчетной температуре жидкости, кПа.

При более высоких скоростях воздушного потока величина η и далее возрастает. Однако, как отмечается в [2], рассмотрение случаев скорости более 1 м/с практического интереса не представляет из-за уноса паров опасной (горючей) жидкости воздушным потоком и уменьшения за счет этого объема взрывоопасной смеси.

Значение коэффициента η

Скорость воздушного потока в помещении, м/с	Значение коэффициента η при температуре t , °С, воздуха в помещении				
	10	15	20	30	35
0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
0.1	3.0	2.6	2.4	1.8	1.6
0.2	4.6	3.8	3.5	2.4	2.3
0.5	6.6	5.7	5.4	3.6	3.2
1.0	10.0	8.7	7.7	5.6	4.6

В работах [26, 27] приводятся широко используемые на практике модели испарения в виде:

$$W = (5.38 + 4.1 \cdot U) \cdot 7.5 \cdot 10^{-6} \cdot P_H \cdot \sqrt{M}, \quad (3)$$

$$W = (5.83 + 4.1 \cdot U) \cdot 10^{-6} \cdot P_H \cdot \sqrt{M}, \quad (4)$$

где U — скорость ветра в приземном слое, м/с;

Уравнения (3) и (4) отличаются размерностями входящих в них величин.

Так, в уравнении (3) : W — г/(час·м²); P_H — Па; M — г/моль.

Размерность величин в уравнении (4): W — кг/(с·м²); P_H — мм.рт.ст;
 M — кг/моль.

В литературе [28-30] имеются экспериментальные данные о скорости испарения некоторых сжиженных углеводородных газов (СУГ). В работе [31] описана модель испарения СУГ, учитывающая влияние следующих факторов: материала подложки, удельной теплоты испарения СУГ, температуры и подвижности окружающего воздуха, температуры жидкой фазы. Модель имеет вид:

$$W_{исп} = \left(\frac{M}{L} \right) \cdot (T_0 - T_{жс}) \cdot \left(\frac{\lambda_{ме}}{\sqrt{\pi \cdot a \cdot t}} + \frac{\alpha_э \cdot Nu}{d} \right), \quad (5)$$

где L — мольная теплота испарения СУГ, Дж/моль; T_0 — начальная температура твердой фазы, K ; $T_{жс}$ — температура жидкой фазы (предполагается постоянной), K ; $\lambda_{тв}$ — теплопроводность твердого материала, Вт/(м·град); a — коэффициент температуропроводности твердого материала, м²/с; t — время, с; $\alpha_г$ — коэффициент теплоотдачи, Вт/м²· K ; $Nu = \frac{\alpha_г \cdot d}{\lambda_г}$ — критерий Нуссельта при теплообмене между воздухом и жидкой фазой; d — эквивалентный диаметр пролива, м.

Для определения критерия Нуссельта предлагаются следующие зависимости:

$$Nu = 2.45 \cdot \sqrt{Re} \quad \text{при } Re > 200, \quad (6)$$

$$Nu = 2 \cdot \left(1 + 0.08 \cdot Re^{\frac{2}{3}} \right) \quad \text{при } Re \leq 200, \quad (7)$$

где $Re = \frac{V \cdot d}{\nu_г}$ — критерий Рейнольдса; V — скорость движения воздуха,

м/с; $\nu_г$ — кинематическая вязкость воздуха, м²/с.

Отмечается, что уравнение (5) применимо и для поздних стадий испарения, т.е. при достижении $W_{исп}$ стационарных значений. В этом случае первым слагаемым в третьей скобке формулы (5) можно пренебречь.

Принципиально иной подход к моделированию кинетики стационарного испарения изложен в работе [4]. Он основан на совместном рассмотрении взаимосвязанных процессов перехода вещества из жидкой в газовую фазу и переноса вещества в газовой фазе. В цитируемой работе процесс перехода вещества из жидкой фазы в газовую, или процесс на межфазной границе, описывается в соответствии с молекулярно-кинетической теорией испарения [32] следующим уравнением:

$$W_{zp} = W_{\max} \cdot \left(1 - \frac{C_s}{C_v}\right), \quad (8)$$

где
$$W_{\max} = \rho_l \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot M}} \cdot \exp\left(-\frac{L}{R \cdot T}\right), \quad (9)$$

ρ_l — плотность жидкой фазы, кг/м³; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, К; M — молекулярная масса, кг/моль; L — молярная энтальпия испарения, Дж/моль; C_s — концентрация пара на границе раздела фаз, кг/м³; C_v — концентрация насыщенного пара, кг/м³.

Поток вещества, отводимый от поверхности в газовую фазу, выражается уравнением массоотдачи:

$$W_\beta = \beta \cdot (C_s - C), \quad (10)$$

где
$$\beta = \frac{Nu \cdot D}{d} \text{ — коэффициент массоотдачи;} \quad (11)$$

Nu — критерий Нуссельта; D — коэффициент молекулярной диффузии испаряемого вещества в воздухе, м²/с; d — определяющий размер, м; C — концентрация пара в объеме газовой фазы, кг/м³.

Учитывая, что в стационарном или квазистационарном состоянии $W_{zp} = W_\beta$, а также полагая, что $C = 0$, получено следующее выражение для модели испарения:

$$W = \frac{\beta \cdot C_v \cdot W_{\max}}{\beta \cdot C_v + W_{\max}} \quad (12)$$

Для оценки коэффициента массоотдачи β используются критериальные уравнения:

$$Nu = 4.54 \begin{cases} 0.54 \sqrt{Re} & \text{при } Re > 200 \\ 2 \cdot \left(1 + 0.08 \cdot Re^{\frac{2}{3}}\right) & \text{при } Re \leq 200, \end{cases} \quad (13)$$

где $Re = \frac{u \cdot d \cdot \rho}{\mu}$ — критерий Рейнольдса;

(14)

u — скорость набегающего воздушного потока, м/с; ρ — плотность воздуха, кг/м³; μ — динамическая вязкость воздуха, Па/с².

Отметим еще раз, что рассмотренные выше модели (кроме [31]) ориентированы на описание стационарных процессов испарения опасных веществ из проливов и не учитывают изменение температуры слоя горячего пролива в испарительном эпизоде. На практике это приводит к снижению объективности количественных оценок риска для объектов нефтехимического профиля.

Вопрос о применимости различных модельных представлений для расчета процесса испарения представляет интерес как с научной, так и с практической точек зрения.

В целях тестирования все модели были разделены нами на две группы. В первую из них включены модели [1] и [31], вторая группа представлена моделями [25-27]. Необходимость деления на группы продиктована соображениями корректности тестирования, так как рассмотренные уравнения имеют различные области применения.

По моделям первой группы были проведены расчеты интенсивности стационарного испарения н-бутана с открытой поверхности пролива. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными, приведенными в [30]. Использование н-бутана для аттестации моделей обусловлено хорошей экспериментальной изученностью процесса его испарения. Сопоставление результатов расчетов по обеим моделям с экспериментальными данными приведено в табл. 2.

Из данных этой таблицы следует, что модель испарения [31] дает максимальную относительную погрешность в пределах 28%. Результаты расчетов по модели [1] согласуются с экспериментом в пределах погрешности 11÷53%. Расхождение возрастает с увеличением температуры жидкости и связывается авторами с появлением эффектов, вызванных стефановским потоком [24].

Следует отметить, что модель [1] изначально разрабатывалась для прогнозирования интенсивности испарения фосфорорганических боевых отравляющих веществ, механизм и кинетика испарения которых существенно отличается от условий тестирования с участием сжиженного углеводородного газа.

Таблица 2

Интенсивность стационарного испарения н-бутана при различных температурах и подвижности среды

Температура, К		Скорость движения воздуха, м/с	Интенсивность испарения, кг/(с·м ²)		
Воздух	Жидкость		Эксперимент [53]	Модель [54]	Модель [1]
283	273	2.0	3.7×10^{-3}	4.2×10^{-3}	5.026×10^{-3}
291	248	1.4	4.6×10^{-3}	3.3×10^{-3}	6.93×10^{-3}
291	241	1.6	3.9×10^{-3}	4.0×10^{-3}	5.5×10^{-3}
289	236	3.9	5.5×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.78×10^{-3}
275	239	4.0	5.6×10^{-3}	4.6×10^{-3}	7.54×10^{-3}
287	236	5.5	7.2×10^{-3}	7.7×10^{-3}	7.97×10^{-3}
282	236	0.5	2.0×10^{-3}	2.1×10^{-3}	2.41×10^{-3}

Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных указывает на возможность практического использования обеих моделей, если указанная выше точность удовлетворяет целям прогнозирования.

По моделям второй группы [25, 27], широко используемым в практике прогнозирования химических аварий, а также для сравнения с моделью первой группы [1] были проведены расчеты интенсивностей испарения бензола —

одного из крупнотоннажных продуктов нефтехимии. Результаты расчетов представлены в табл. 3 и на рис. 1.

Сопоставление результатов расчетов показывает, что прогноз интенсивности испарения по моделям второй группы имеет существенный разброс, достигающий 800%. Модель [26] приводит к завышенным, а модель [27] — к заниженным прогнозным оценкам по сравнению с моделью [25]. Обращают на себя внимание сильно заниженные значения прогнозных оценок, полученных по моделям второй группы, по сравнению с моделями первой группы.

Таблица 3

Интенсивность стационарного испарения бензола при различной подвижности воздуха

Скорость движения воздуха, м/с	Интенсивность испарения, кг/(с·м ²)			
	Модель [49]	Модель [48]	Модель [50]	Модель [1]
0		1.05×10^{-4}	1.45×10^{-4}	6.41×10^{-4}
0.5	1.24×10^{-3}	5.64×10^{-4}	1.95×10^{-4}	6.28×10^{-3}
1.0	1.59×10^{-3}	8.04×10^{-4}	2.46×10^{-4}	8.56×10^{-3}
1.5	1.93×10^{-3}	9.82×10^{-4}	2.97×10^{-4}	1.02×10^{-2}
2.0	2.27×10^{-3}	1.14×10^{-3}	3.48×10^{-4}	1.15×10^{-2}
2.5	2.62×10^{-3}	1.27×10^{-3}	3.99×10^{-4}	1.26×10^{-2}
3.0	2.96×10^{-3}	1.39×10^{-3}	4.49×10^{-4}	1.36×10^{-2}
3.5	3.30×10^{-3}	1.50×10^{-3}	5.00×10^{-4}	1.44×10^{-2}

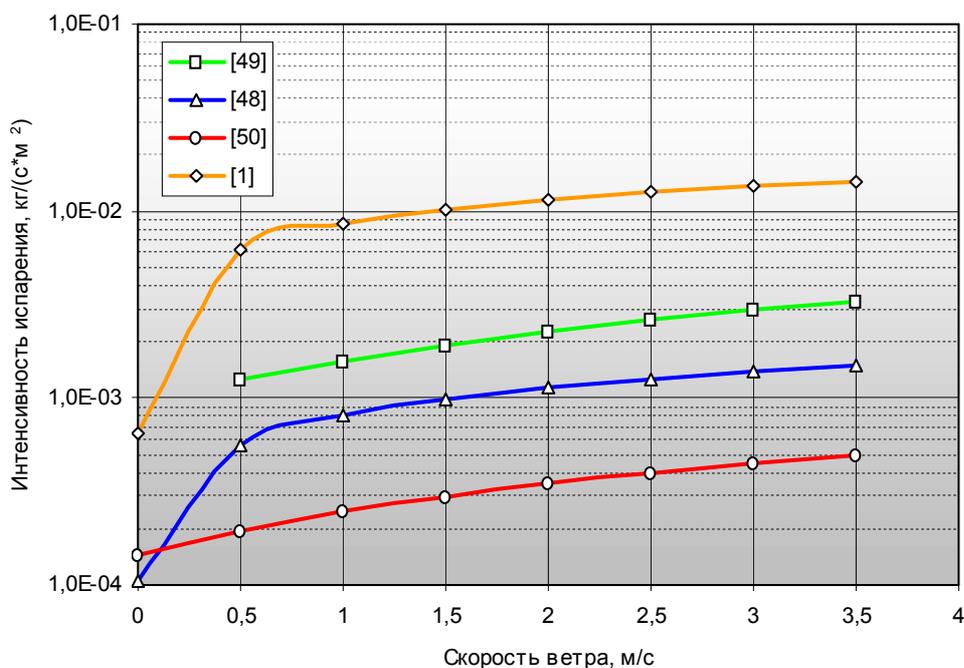


Рис. 1. Расчетные интенсивности испарения бензола

1.2. Обоснование выбора направления исследований

Сравнительный анализ прогнозов, полученных с использованием известных моделей, показывает, что вопрос об их применимости для расчета процесса испарения опасных веществ в атмосферу с поверхности проливов требует дальнейшего экспериментального и теоретического изучения. Это касается как процессов стационарного испарения, так и нестационарного — с поверхности горячих проливов, наиболее опасных по своим последствиям и характерных для объектов нефтехимических производств.

1.3. Выводы по разделу

1. Известные и рекомендуемые нормативными документами модели оценки возможных последствий опасных событий (модели испарения) немногочисленны, весьма разноречивы и предназначены, в основном, для стационарных процессов испарения опасных веществ с поверхности проливов.

2. В литературе практически не нашли отражения вопросы, связанные с моделированием процессов нестационарного испарения опасных веществ с поверхности горячих проливов, характерных для нефтехимических производств и наиболее опасных по своим последствиям.

Глава 2. Экспериментальные исследования испарения опасных веществ с поверхности горячих проливов в условиях различной подвижности воздушной среды

2.1. Описание экспериментальной установки и методики проведения работ.

Объектом исследования служили крупнотоннажные продукты нефтехимии: бензол, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) и этилбензол, являющиеся легковоспламеняющимися жидкостями и опасными химическими веществами II ÷ IV классов опасности. Характеристики химических веществ представлены в табл. 4.

Таблица 4.

Характеристики химических веществ

Вещество	Характеристика
бензол	Легковоспламеняющаяся жидкость Класс опасности – II Молекулярная формула – C_6H_6 Температура кипения – $80,1\text{ }^{\circ}C$
этилбензол	Легковоспламеняющаяся жидкость Класс опасности – III Молекулярная формула – C_8H_{10} Температура кипения – $136\text{ }^{\circ}C$
МТБЭ	Легковоспламеняющаяся жидкость Класс опасности – IV Молекулярная формула – $C_5H_{12}O$ Температура кипения – $55\text{ }^{\circ}C$

Исследование кинетики испарения опасных веществ с поверхности аварийных проливов проводились методом динамической термогравиметрии в политермических условиях при различной подвижности воздушной среды и размерах пролива на лабораторной установке (рис. 2).

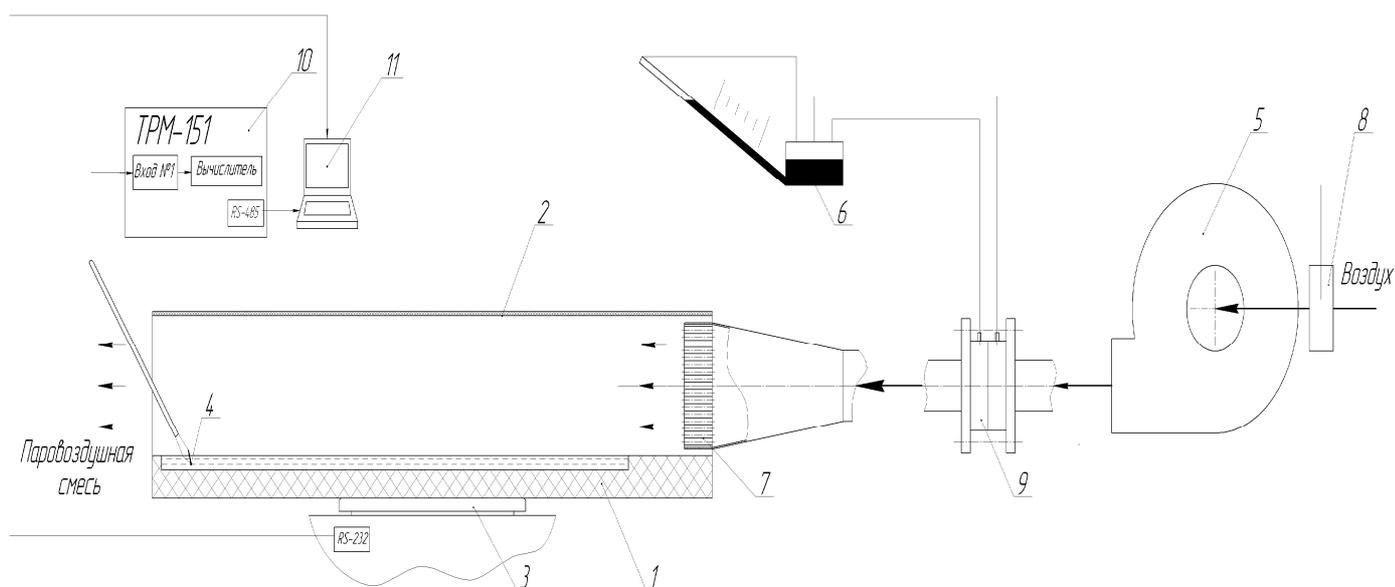


Рис. 2. Лабораторная установка:
 1 – испаритель; 2 – кожух; 3 – электронные весы CAS MWP-3000; 4 – термопара;
 5 – вентилятор; 6 – микроманометр ММН-2400; 7 – струевыпрямитель;
 8 – шибер (заслонка); 9 – камерная диафрагма; 10 – измеритель-регулятор OWEN TPM-151;
 11 – персональный компьютер.

Основным элементом установки является испаритель 1, который представляет собой параллелепипед размерами 100x600x30 с каналом размерами в плане 30x500 мм и глубиной 10 мм. Испаритель выполнен из пеностекла марки Foamglass. Данный материал имеет низкую теплопроводность и малый вес, а также стоек к воздействию органических веществ. Материал имеет закрытую пористую структуру. Кожух 2, выполненный из оргстекла, позволяет сформировать русло потока при обдувании зеркала жидкости воздухом. Убыль массы жидкости в процессе ее испарения контролируется с точностью 0,05 г с помощью электронных весов 3 модели CAS MWP-3000H. Регистрация изменения массы жидкости осуществляется передачей данных от электронных весов 3 по последовательному порту RS-232 к персональному компьютеру 11 со специальным программным обеспечением. Температура слоя жидкости измеряется хромель-алюмелиевой термопарой 4 с открытым спаем для сведения к минимуму инерционности измерений. Термопара 4 подключена ко вторичному прибору – измерителю-регулятору

OWEN TPM-151, который при помощи последовательного порта RS-485 соединен с персональным компьютером 11, осуществляющим регистрацию изменения температуры.

Подаваемый вентилятором 5 воздух перед подачей в испарительную камеру проходит через струевыпрямитель 7 для выравнивания скорости потока по сечению. Расход воздуха регулируется при помощи шиберы (заслонки) 8, установленной на всасе вентилятора, и контролируется при помощи микроманометра 6, подключенного к камерной диафрагме 9. Конструктивные размеры диафрагмы определены в соответствии с ГОСТ 8.586(1-5)-2005.

Политермический режим испарения обеспечивали за счет естественного охлаждения горячего пролива от начальных температур, близким к температурам кипения, до комнатной температуры.

Навеску испытуемой жидкости нагревали в отдельной печи до заданной температуры и переводили в испарительную камеру, установленную на весы 3. В опытах фиксировали изменение массы жидкости и ее температуры во времени. Длину кюветы в испарителе варьировали от 100 до 500 мм. Скорость набегающего воздушного потока изменяли в пределах от 0 до 3,2 м/с.

2.2. Исследование кинетических параметров процесса стационарного испарения опасных веществ в политермических условиях

Результаты эксперимента представлены на рис. 3÷5 в виде зависимостей степени испарения x от времени τ («кривых испарения») при различных скоростях u набегающего воздушного потока. Использование «кривых испарения» $x=f(\tau)$ для интерпретации результатов эксперимента, по нашему мнению, более предпочтительно благодаря их большей информативности по сравнению с термогравиметрическими кривыми $m=f(\tau)$, получаемыми непосредственно в эксперименте. Степень испарения определялась из термогравиметрических данных:

$$x = \frac{m_0 - m_\tau}{m_0}, \quad (15)$$

где m_0 — начальная масса жидкости в проливе; m_τ — масса жидкости к моменту времени τ .

Кривые испарения иллюстрируют существенные различия в поведении исследуемых веществ, а также сильное влияние на процесс скорости воздушного потока. Так, для бензола (рис. 4) степень испарения при нулевой подвижности воздуха и длительности процесса $\tau=150$ с не превышает 0.05. Незначительное увеличение скорости воздушного потока до 0.5 м/с влечет за собой резкое возрастание степени испарения до 0.19, а при скорости 3.5 м/с значения x достигают 0.43. Это тенденция усиливается, как следует из рисунка, с увеличением длительности процесса.

Аналогичный характер поведения сохраняется для всех веществ. Однако, для этилбензола (рис. 5) максимальная степень испарения в идентичных условиях существенно меньше и составляет 0.17 по сравнению со значением 0.43 у бензола. МТБЭ в тех же условиях отличается наибольшей степенью испарения, достигающей 0.96 (рис. 3).

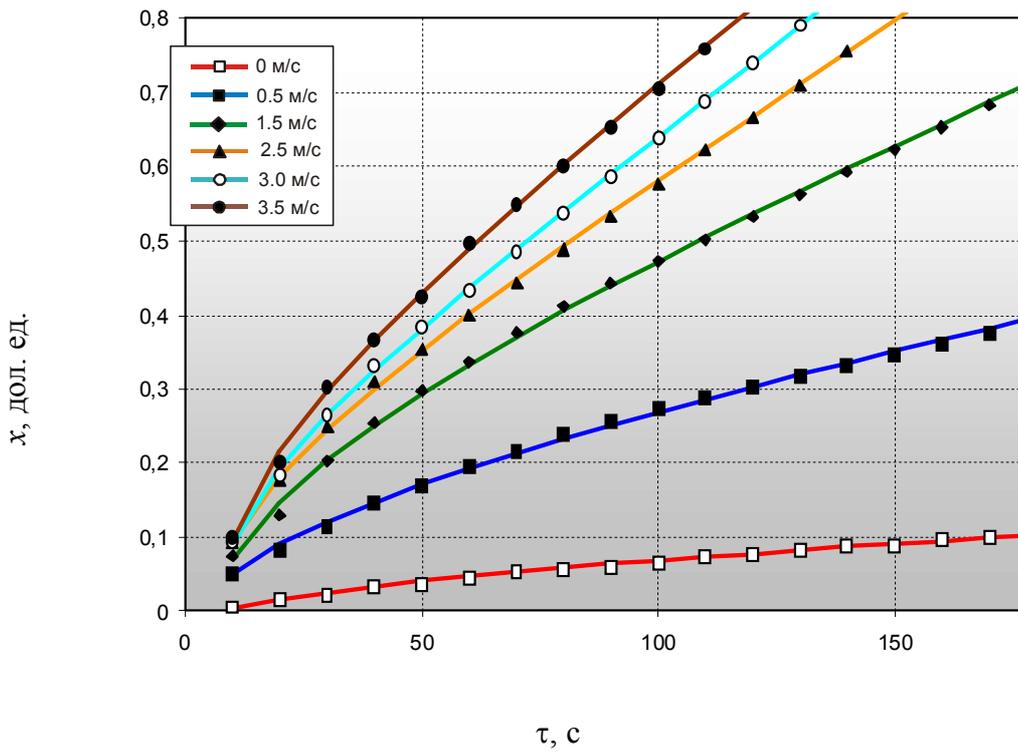


Рис. 3. Динамика испарения МТБЭ при различных скоростях обтекания

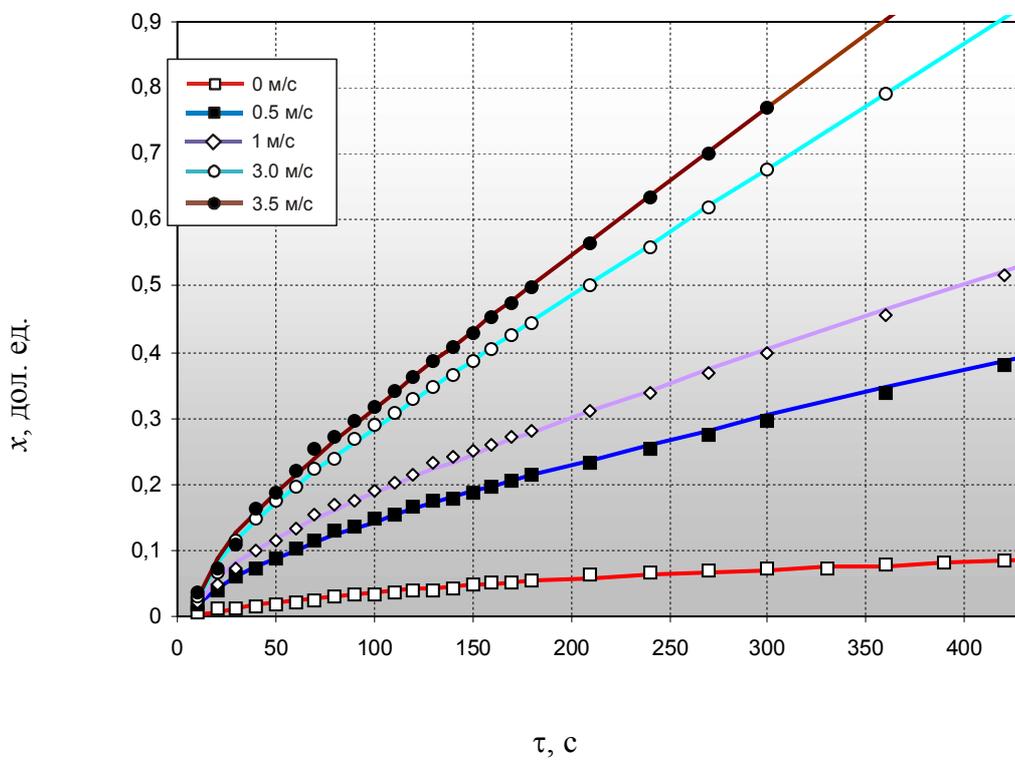


Рис. 4. Динамика испарения бензола при различных скоростях обтекания

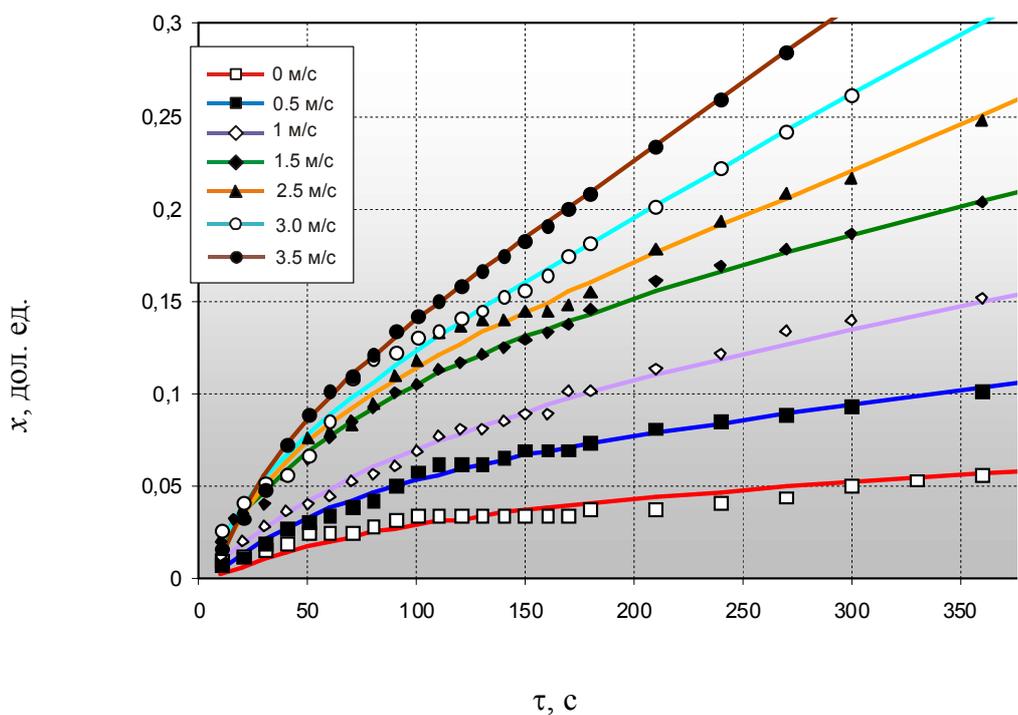


Рис.5. Динамика испарения этилбензола при различных скоростях обтекания

Влияние подвижности воздуха на процесс испарения (рис. 6) наиболее ярко выражено у МТБЭ, характеризующегося самой высокой упругостью насыщенного пара ($P_{\text{нас}}=30.9$ кПа). Для бензола ($P_{\text{нас}}=11.8$ кПа) и этилбензола ($P_{\text{нас}}=1.6$ кПа) характерна более пологая зависимость степени испарения от скорости набегающего воздушного потока.

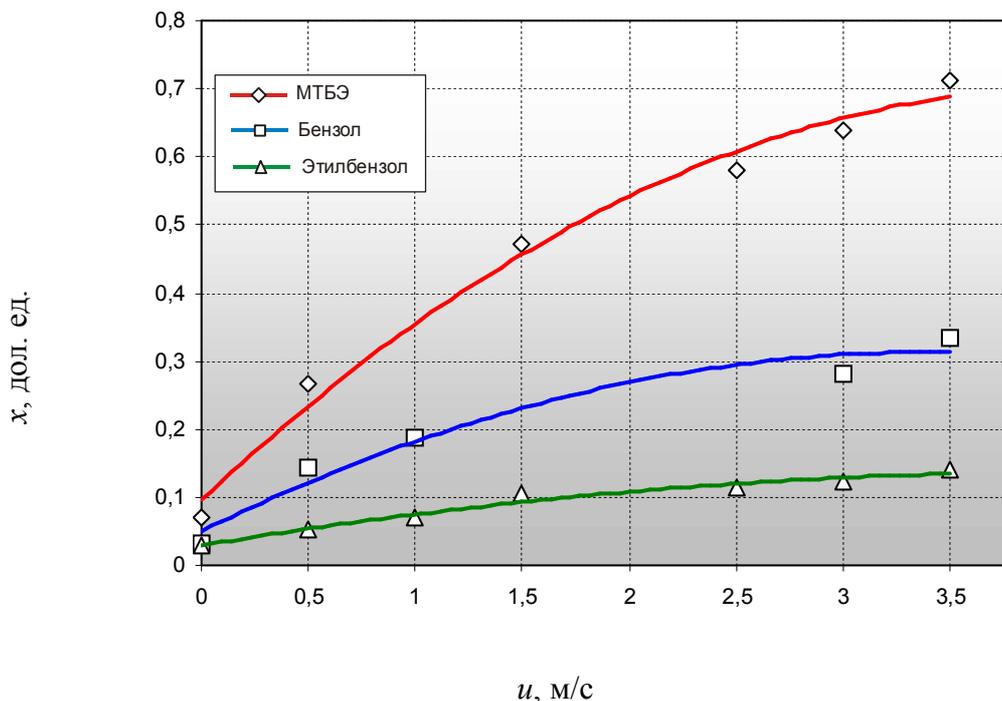


Рис. 6. Зависимость степени испарения опасных веществ от скорости обтекания в момент времени $\tau=100$ с

Представляет интерес анализ скорости процесса испарения. Для этого могут быть использованы, например, «кривые скорости испарения», являющиеся результатом дифференцирования по времени функции $m=f(\tau)$:

$\frac{dm}{d\tau} = f(\tau)$. Но более удобной характеристикой процесса является

интенсивность испарения $\frac{dm}{F \cdot d\tau}$, инвариантная по отношению к геометрическим параметрам пролива и используемая нами в дальнейшем для интерпретации результатов кинетического эксперимента.

На рис. 7÷12 представлены кривые интенсивности испарения $W=f(\tau)$, а также соответствующие им температурные кривые $t=f(\tau)$ для МТБЭ, бензола и этилбензола при различных скоростях обтекания пролива воздухом.

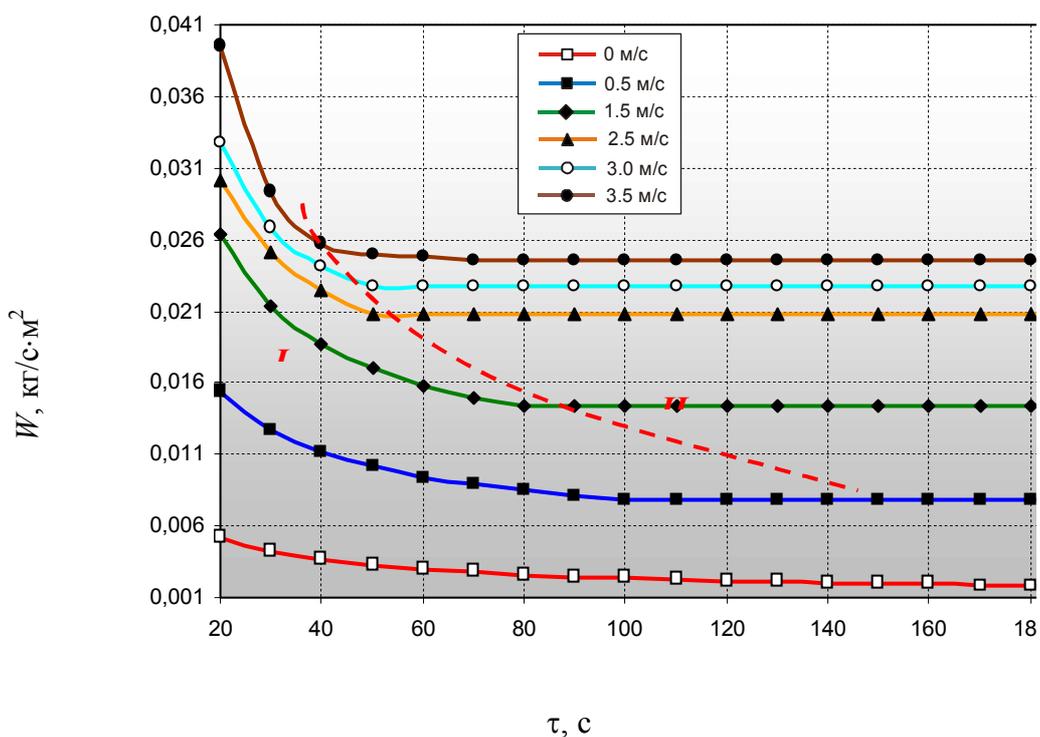


Рис. 7. Зависимость интенсивности испарения МТБЭ от времени при различных скоростях обтекания

Анализ результатов эксперимента (рис. 7÷12) показывает, что процесс нестационарного испарения складывается из двух стадий: стадии падающей интенсивности (I) и стадии постоянной интенсивности, или стадии стабилизации (II). Стадии падающей интенсивности, как следует из характера кривых $t=f(\tau)$, соответствует падающий температурный режим. Стадия стабилизации протекает при постоянной, установившейся температуре.

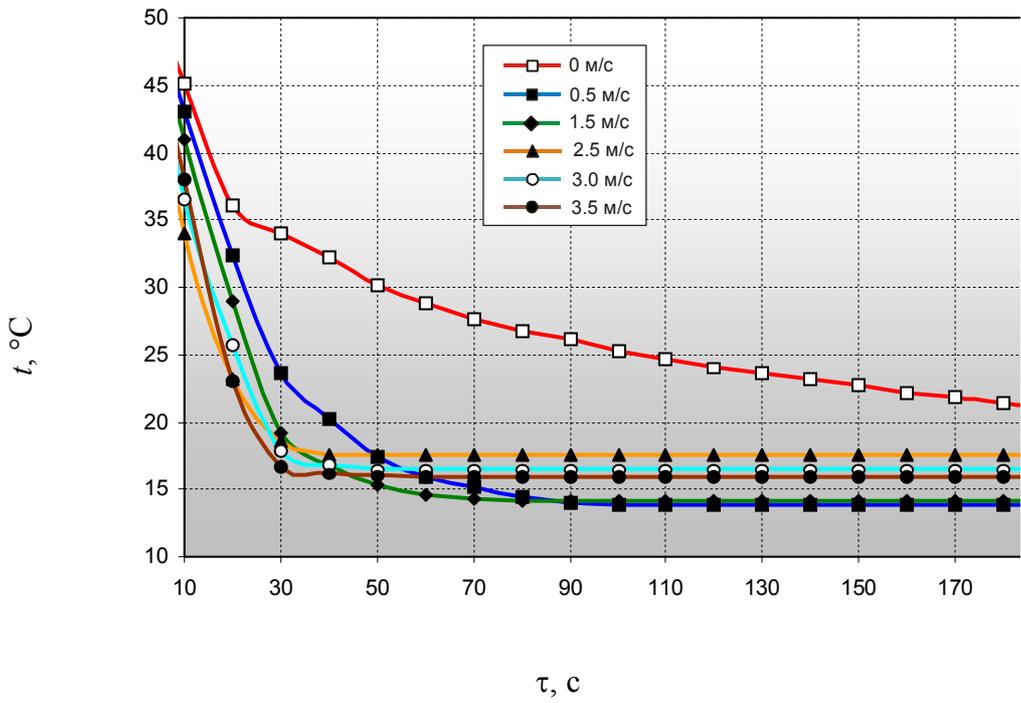


Рис. 8. Зависимость температуры процесса испарения МТБЭ от времени при различных скоростях обтекания

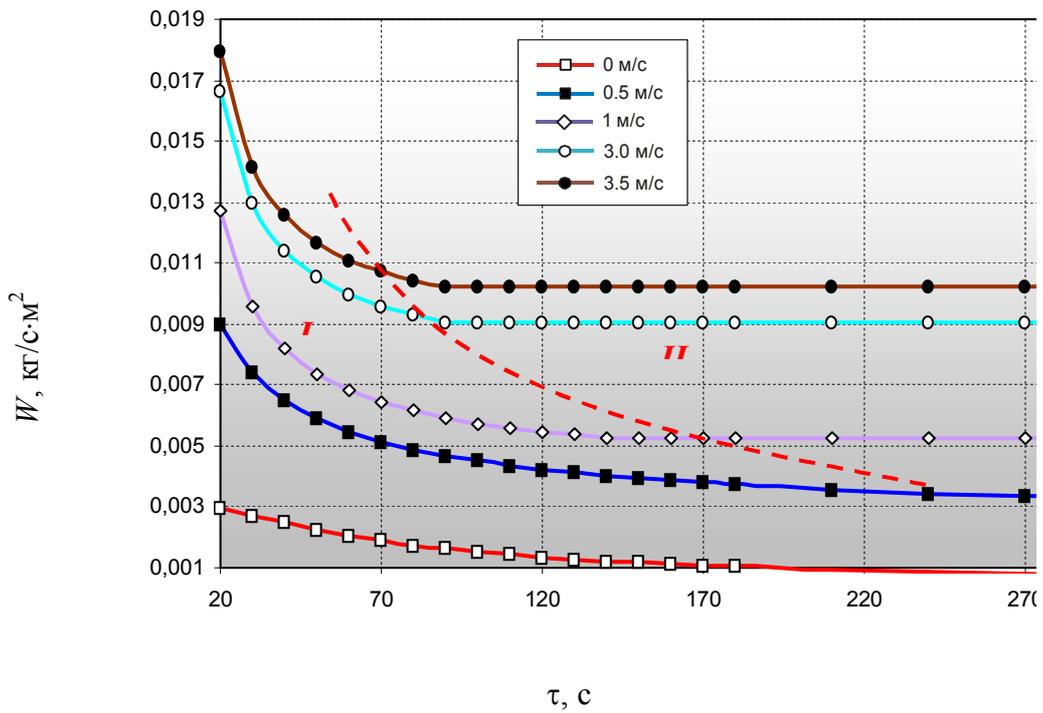


Рис. 9. Зависимость интенсивности испарения бензола от времени при различных скоростях обтекания

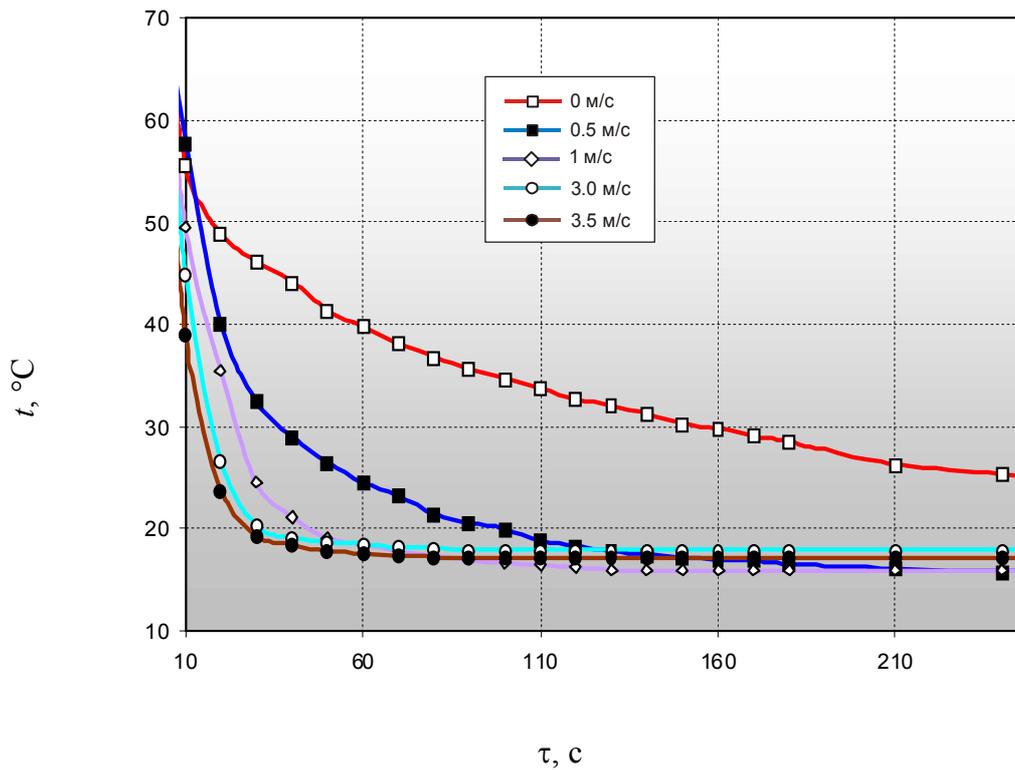


Рис. 10. Зависимость температуры процесса испарения бензола от времени при различных скоростях обтекания

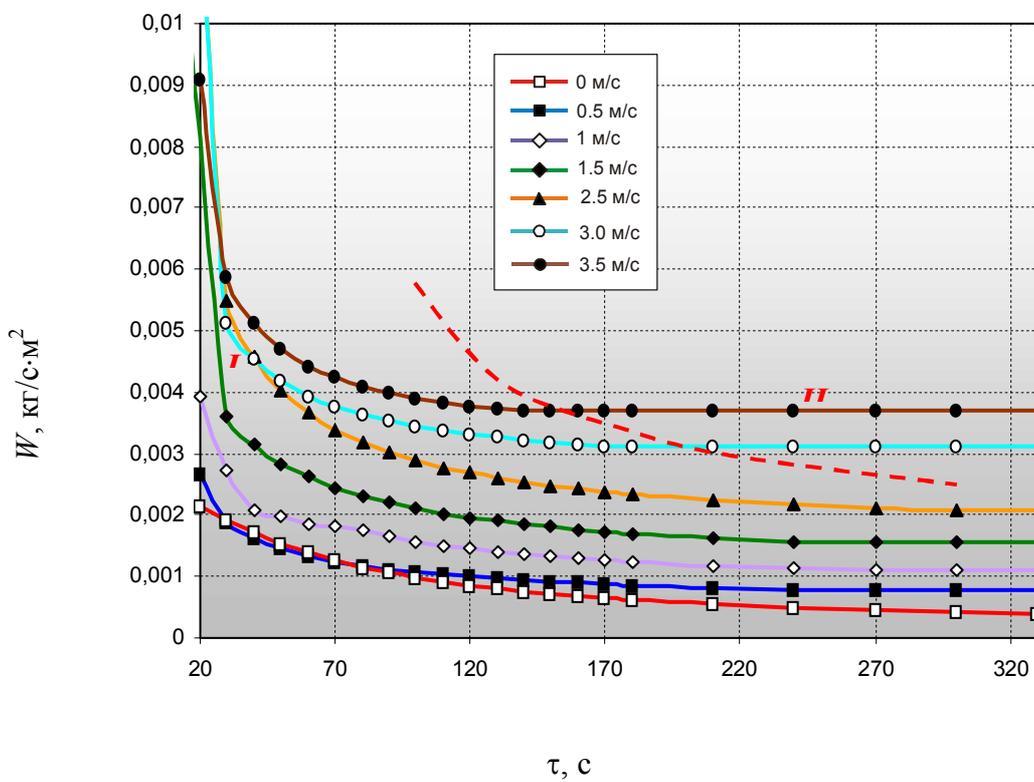


Рис. 11. Зависимость интенсивности испарения этилбензола от времени при различных скоростях обтекания

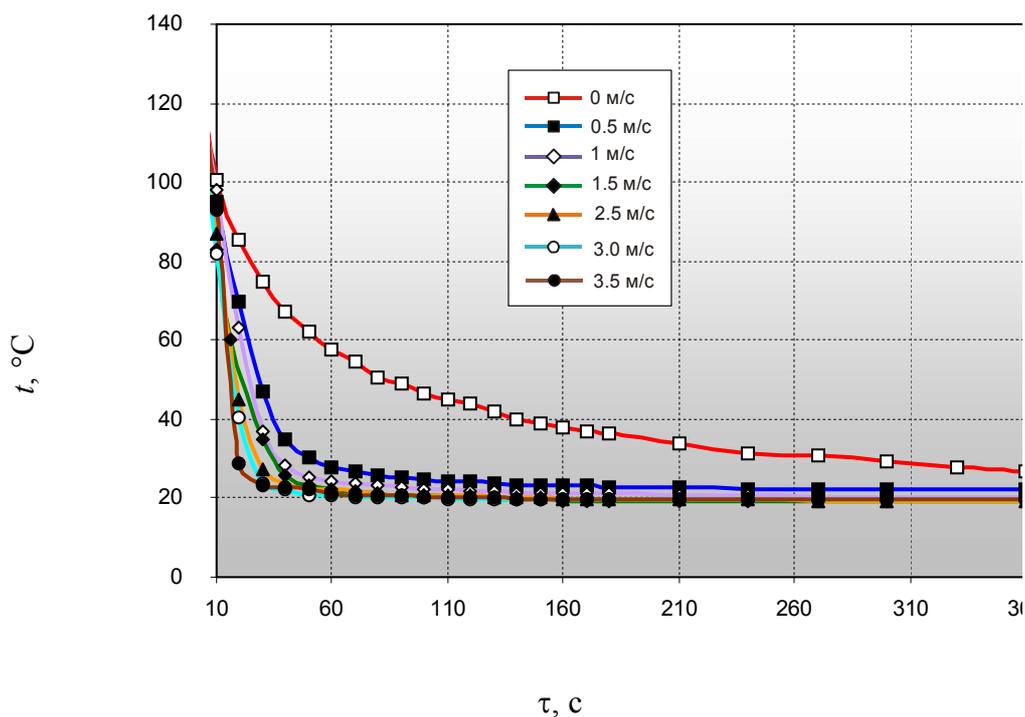


Рис. 12. Зависимость температуры процесса испарения этилбензола от времени при различных скоростях обтекания

Длительность каждой стадии определяется свойствами конкретного вещества и подвижностью воздушной среды. Так, например, для МТБЭ (см. рис. 7) при нулевой подвижности воздуха длительность I стадии в условиях эксперимента составляет 17.5% от общей длительности процесса. Степень испарения на этой стадии достаточно высока и достигает 25%.

В условиях подвижной воздушной среды длительность обеих стадий резко сокращается. При этом относительная доля I стадии возрастает до 20÷30% за счет общего снижения длительности полного испарения, а степень испарения в зависимости от скорости обтекания пролива воздушным потоком увеличивается до 27÷42%.

Увеличение скорости обтекания способствует значительному росту интенсивности испарения на обеих стадиях процесса.

Аналогичный характер нестационарного испарения сохраняется и для двух других исследованных жидкостей (см. рис. 9÷11).

Характер температурных кривых $t=f(\tau)$ (рис. 8, 10, 12) аналогичен характеру кривых интенсивности $W=f(\tau)$ (рис. 7, 9, 11). Из этих рисунков следует также, что снижение температуры жидкости в течение испарительного процесса приводит к уменьшению интенсивности испарения на обеих стадиях. Однако, в условиях обтекания пролива воздушным потоком, для которых характерен более низкий температурный режим процесса по сравнению с неподвижной воздушной средой, наблюдаются более высокие значения интенсивности испарения. Этот факт находится в полном соответствии как с молекулярно-кинетической теорией испарения [33], так и с теоретическими положениями тепло- и массообмена [34, 35].

С целью получения кинетической модели изотермического процесса испарения опытные данные обрабатывались в соответствии с дырочной теорией жидкого состояния вещества, предложенной Я. И. Френкелем [32]. Согласно этой теории испарение жидкости со свободной поверхности вызывается тепловым движением молекул жидкости. Поверхностная плотность потока молекул, переходящих из жидкой фазы в газовую через поверхность раздела (т.е. число молекул, выходящих в единицу времени с единицы площади), определяется долей молекул с достаточной кинетической энергией для преодоления потенциального барьера.

Исходя из этого, авторами [1] приводится следующее выражение для интенсивности потока массы вещества с единицы поверхности пролива:

$$W = \rho_l \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot \mu}} \cdot \exp\left(-\frac{L}{R \cdot T}\right). \quad (16)$$

Эта модель учитывает основные закономерности процесса испарения с поверхности и использовалась нами в качестве основы для обработки экспериментального материала.

Полагая, что в уравнении (16) $\rho_l = const$ и $\mu = const$ для конкретного вещества, можно записать:

$$W = K \cdot \exp\left(-\frac{L}{R \cdot T}\right), \quad (17)$$

$$\text{где } K = \rho_l \cdot \sqrt{\frac{R}{2\pi \cdot \mu}} \cdot \sqrt{T} = K_0 \cdot \sqrt{T}.$$

Учитывая выявленную нами в ходе исследования весьма слабую температурную зависимость параметра K , в дальнейшем полагали, что $K=K_0$ и определяли предэкспонент K , а также энтальпию испарения L по экспериментальным данным в соответствии с законом Аррениуса:

$$W = K \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right). \quad (18)$$

Определенная таким образом величина L имеет смысл наблюдаемой, или эффективной энергии активации E , необходимой для удаления молекул жидкости за пределы молекулярного действия жидкой среды.

Опытные данные обрабатывали в «аррениусовых координатах» в виде линейной зависимости логарифма интенсивности испарения от обратной температуры $\ln W = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 13÷15). Как видно из рисунков, наблюдается хорошее согласие экспериментальных данных с законом Аррениуса (коэффициент корреляции для всех исследованных веществ лежит в интервале 0.93÷0.99).

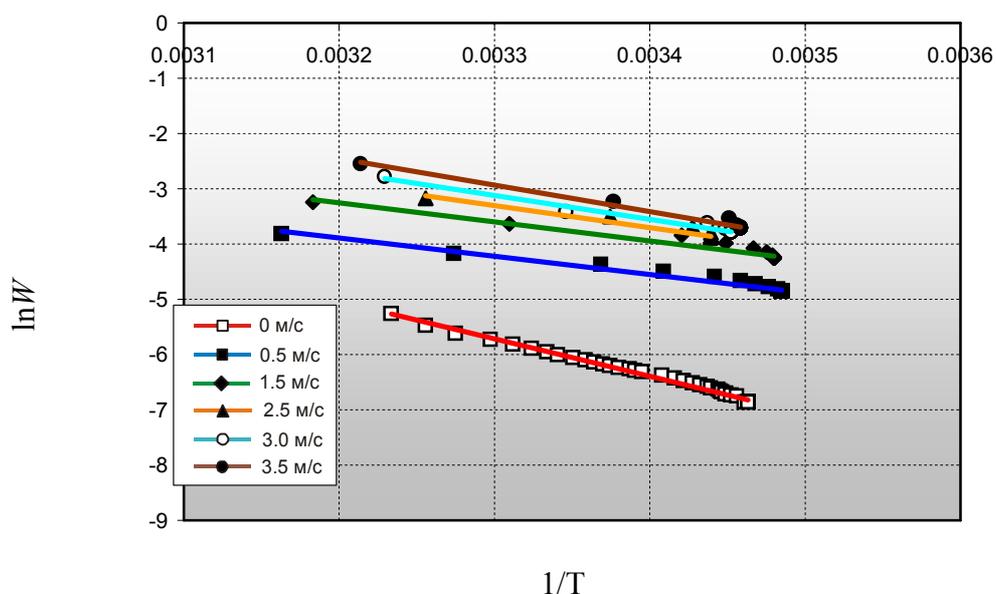


Рис. 13. Зависимость логарифма интенсивности испарения МТБЭ от обратной температуры при различной подвижности воздуха

Обработка опытных данных позволила определить кинетические параметры (предэкспонент K и энергию активации E) процесса изотермического испарения веществ для широкого интервала температур в неподвижной воздушной среде (табл. 5).

Таблица 5

Кинетические параметры испарения опасных веществ в условиях неподвижной воздушной среды

Вещество	Наблюдаемая энергия активизации E , кДж/моль	Энтальпия испарения, L , кДж/моль	Предэкспонент, K , кг/(с·м ²)
МТБЭ	56,39	27,76	$1,70 \cdot 10^7$
Бензол	47,22	30,79	$1,57 \cdot 10^5$
Этилбензол	40,99	35,61	$5,08 \cdot 10^3$

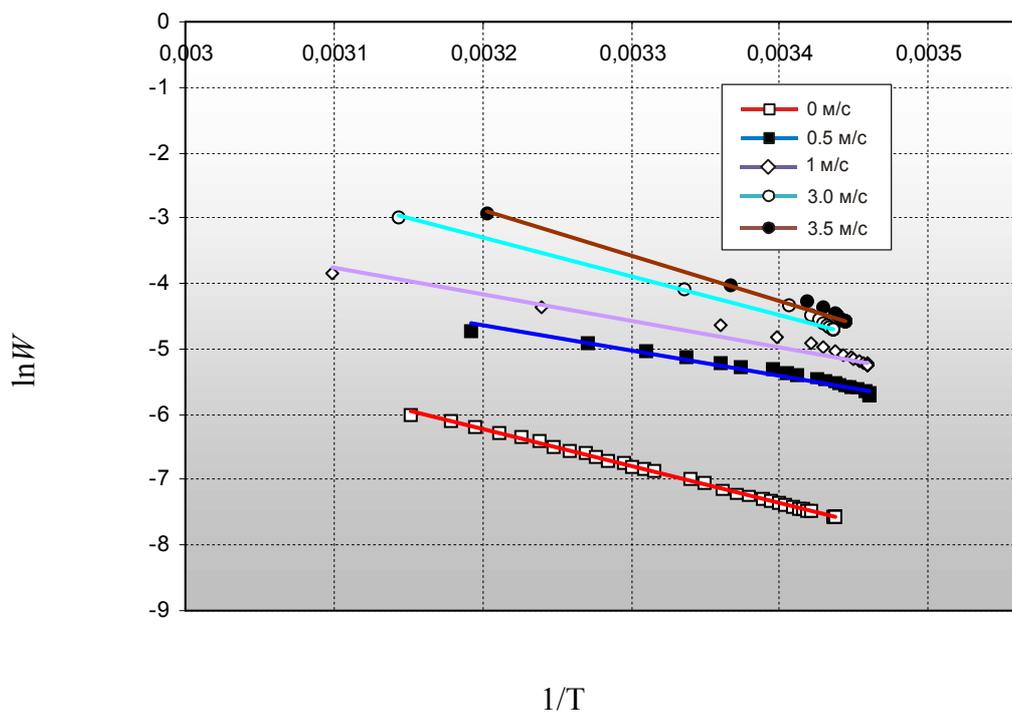


Рис. 14. Зависимость логарифма интенсивности испарения бензола от обратной температуры при различной подвижности воздуха

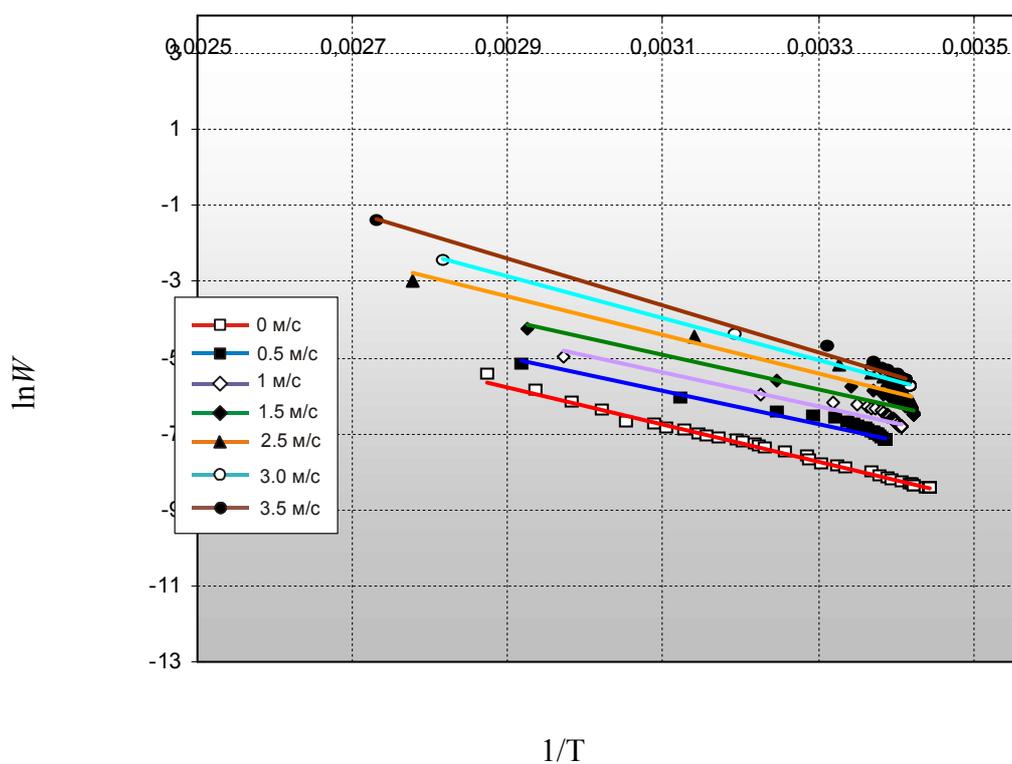


Рис. 15. Зависимость логарифма интенсивности испарения этилбензола от обратной температуры при различной подвижности воздуха

2.3. Выводы по разделу

1. С применением метода динамической термогравиметрии изучены кинетические закономерности испарения ряда веществ в политермических условиях при различной подвижности воздушной среды. Исследования выполнены на реальных крупнотоннажных продуктах нефтехимии (бензол, МТБЭ, этилбензол), являющихся легковоспламеняющимися жидкостями и опасными химическими веществами.

2. Обнаружено сильное влияние на процесс испарения скорости обтекания пролива воздушным потоком. Увеличение скорости обтекания сопровождается возрастанием интенсивности испарения. Наиболее ярко это выражено для МТБЭ, характеризующегося наибольшей упругостью насыщенного пара.

3. Установлено, что процесс испарения в политермических условиях протекает в две стадии: стадия падающей интенсивности испарения и стадия стабилизации. Длительность каждой из них определяется свойствами конкретного вещества и подвижностью воздушной среды. С увеличением подвижности воздушной среды длительность обеих стадий резко сокращается.

4. На основе молекулярно-кинетической теории испарения разработана кинетическая модель изотермического процесса испарения веществ для широкого интервала температур в неподвижной воздушной среде.

Заключение

Получена модель изотермической кинетики испарения для ряда крупнотоннажных продуктов нефтехимии в широком интервале температур в неподвижной воздушной среде.

Модель может быть использована для прогнозирования показателей экологического риска, порождаемого объектами нефтехимии, с учетом условий их функционирования.

Список используемой литературы

1. Количественная оценка риска химических аварий / Под ред. В.М. Колодкина. – Ижевск. Издательство Удмуртского университета. 2001. – 226 с.
2. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В. Управление безопасностью химических производств на основе новых информационных технологий. – М.: Химия, Колосс, 2004. – 416 с.
3. Мазур И.И., Молдаванов О.И. Курс инженерной экологии: Учебник для вузов / Под ред. И.И. Мазура. – М.: Высш. шк., 1999. – 447 с.
4. Белов П.Г. Системный анализ и моделирование опасных процессов в техносфере: Учеб. пособие для студентов высших учебных заведений. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 512 с.
5. Белов П.Г. Моделирование опасных процессов в техносфере. Москва: Издательство Академии гражданской защиты МЧС РФ, 1999. – 124 с.
6. Научно-методические аспекты анализа аварийного риска / Под ред. Терещенко Г.Ф. и Шаталова А.А. –М.: Экономика и информатика, 2002. – 260 с.
7. Горский В.Г., Курочкин В.К., Дюмаев К.М., Новосельцев В.Н., Браун Д.Л. Анализ риска — методологическая основа обеспечения безопасности химико-технологических объектов // Российский химический журнал. 1994. –№2. – с. 54-61.
8. Положение об оценке воздействия на окружающую среду в Российской Федерации. №222 от 18.07.94. Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ // Экономика и жизнь. –1994. – №40.
9. Федеральный закон РФ от 10.01.02 №7-ФЗ «О защите окружающей среды».
10. Федеральный закон РФ от 04.05.99 №96-ФЗ «Об охране атмосферного воздуха».

11. Федеральный закон РФ от 23.11.95 №174-ФЗ «Об экологической экспертизе».
12. ГОСТ 17.0.0.04-90. Охрана природы. Экологический паспорт промышленного предприятия. Основные положения. –М.: Изд-во стандартов, 1990.
13. ГОСТ 17.2.1.03-84. Охрана природы. Атмосфера. Термины и определения контроля загрязнения. –М.: Изд-во стандартов, 1985.
14. ГОСТ 17.2.1.04-77. Источники и метеорологические факторы загрязнения, промышленные выбросы. Термины и определения. –М.: Изд-во стандартов, 1984.
15. Тищенко Н.Ф. Охрана атмосферного воздуха. Расчет содержания вредных веществ и их распределение в воздухе: Справочник. 4.1. – М.: Химия, 1991. – 368 с.
16. Порфирьев Б.Н. Экологическая экспертиза и риск технологий // Итоги науки и техники. Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов. – М.: ВИНТИ, 1990. – Т. 27. – 201 с.
17. Берлянд М.Е. Прогноз и регулирование загрязнения атмосферы. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 271 с.
18. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий: Общесоюзный нормативный документ (ОНД-86). – Л.: Гидрометеиздат, 1987. – 93 с.
19. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 560 с.
20. Допустимые выбросы радиоактивных и химических веществ в атмосферу. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 216 с.
21. Методические рекомендации по определению платы за выбросы (сбросы, размещение) загрязняющих веществ в природную среду. РД Госкомприроды СССР от 27.12.1990 г.

22. Лисанов М.В. Анализ риска в управлении промышленной безопасностью опасных производственных объектов нефтегазового комплекса: Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук. – М., 2002.
23. Гражданкин А.И. Разработка экспертной системы оценки техногенного риска и оптимизации мер безопасности на опасных производственных объектах: Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. – М., 2001.
24. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 494 с.
25. ПБ 09-540-03. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств (утв. постановлением Госгортехнадзора России от 05.05.03 № 29).
26. Тищенко Н.Ф., Тищенко А.Н. Охрана атмосферного воздуха. Справочник. Выделение вредных веществ. – М.: Химия, 1993. Ч. 1. – 192 с.
27. Методика оценки последствий химических аварий (Методика «Токси». Редакция 2.2). Согласована Госгортехнадзором России письмом от 03.07.98 № 10-03/342.
28. Комов В.Ф., Реутт В.И., Гришин В.В. и др. // Пожарная техника и тушение пожаров. – 1973. – № 10. – С 18-22.
29. Проблемы горения и тушения: Материалы II Всесоюзной научно-технической конференции / Комов В.Ф., Гришин В.В., Кривулин В.Н. – М.: ВНИИПО. – 1973. – С. 188-201.
30. Brighton p.w.m. // J. Hazardous materials. 1990. v.23, N2. – P 215-219.
31. Шебеко Ю.Н., Шевчук А.П., Смолин И.М., Колосов В.А., Малкин В.Л., Смирнов Е.В. Математическая модель испарения сжиженных углеводородных газов со свободной поверхности // Химическая промышленность. – 1992. – №7. – С. 28-31.

32. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 529с.
33. Бабкин В.М. Испарение с водной поверхности. – Л.: Гидрометеоздат, 1984. – 80с.
34. Юдаев Б.Н. Теплопередача. Учебн. Для ВТУЗов. – М.: Высш. шк., 1973. – 360 с.
35. Исаченко В.П. и др. Теплопередача. Учебн. Для ВУЗов / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоиздат, 1981. – 416 с.

«Согласовано»

Руководитель отделения
промышленной экологии

МБОУ «Лицей № 1» г. Перми

 А.Б. Соломонов

«__» _____ 2013 г.

«Утверждаю»

Заведующий кафедрой МАПП

Пермского научно исследовательского

политехнического университета

 С.Х. Загидуллин

«__» _____ 2013 г.



ПРОГРАММА

учебно-исследовательской работы по теме:

«Исследование процесса испарения опасных веществ из аварийных проливов на объектах химического профиля»

I. Основная часть

- 1.1. Аналитический обзор современной научно-технической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему в рамках УИР.
- 1.2. Обоснование выбора направления исследований.
- 1.3. Описание экспериментальной установки и методики проведения работ.

II. Практическая часть

2.1. Экспериментальные исследования испарения опасных веществ (ОВ) с поверхности горячих проливов в условиях различной подвижности воздушной среды.

Объекты исследования:

- бензол C_6H_6 ;
- толуол $C_6H_5CH_3$;
- этилбензол C_8H_{10} ;
- диэтилбензол $C_6H_4(C_2H_5)_2$;
- метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) $C_5H_{12}O$.

2.2. Зависимости степени и интенсивности испарения, а также температуры процесса при различных скоростях набегающего воздушного потока.

2.1. Обработка экспериментального материала для получения кинетической модели процесса испарения.

III. Заключение

- 3.1. Анализ полученных результатов эксперимента.
- 3.2. Выводы.

Научный руководитель
канд. техн. наук, доцент

 А. Г. Хлуденев



Фото 1. Общий вид лабораторной установки



Фото 2. Общий вид лабораторной установки



Фото 3. Общий вид лабораторной установки



Фото 4. Исследуемые продукты нефтехимии



Фото 5. Камерная диафрагма