

Математическое моделирование

УДК 517.958:536.2

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССЕ ИСПАРЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

А. Ю. Шупляк, С. П. Шкаруппа, А. М. Штеренберг

Самарский государственный технический университет,
Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

E-mails: yuashuplyak@mail.ru, ecology@samgtu.ru, ashter53@mail.ru

Разработана математическая модель процесса испарения многокомпонентных жидкостей для открытых систем с учётом массопереноса веществ в жидкой фазе. Особенностью данной модели является математическое описание процесса одномерного испарения многокомпонентных жидких смесей, содержащих плохо испаряющийся растворитель и n растворённых веществ. Точное аналитическое решение краевой задачи с использованием метода функций Грина получено путём приведения системы дифференциальных уравнений с движущейся границей для n растворённых веществ к n дифференциальным уравнениям с неподвижными границами.

Ключевые слова: многокомпонентная жидкость, концентрация, диффузия, испарение, математическая модель, метод функций Грина, задача Стефана.

Процесс испарения многокомпонентных жидкостей зависит от многих факторов: состава жидкой фазы, изменения ее объёма, наличия градиентов температур и концентраций, взаимного влияния процессов теплообмена и массообмена и т.д. Многообразие факторов, влияющих на процесс, обуславливает многообразие подходов к данной проблеме [1–6].

Однако среди значительного количества работ практически отсутствуют исследования процесса испарения многокомпонентных смесей для открытых систем с учётом массопереноса веществ в жидкой фазе, особенно если жидкость содержит неиспаряющиеся (или плохо испаряющиеся) компоненты с высокой концентрацией. Впервые эта проблема исследована в работе [1], где рассматривается испарение бинарной смеси, один из компонентов которой не испаряется. Решение для смеси, содержащей N компонентов, с учётом теплообменных процессов приведено в [2], но без учёта наличия в растворе неиспаряющихся веществ. В работе [3] дано полное математическое описание испарения в присутствии неиспаряющегося компонента с учётом движущейся во времени границы. Следует отметить, что в указанных работах [1–3] испарение рассматривается с учётом диффузионного массопереноса в газовой и

Анатолий Юрьевич Шупляк, инженер, каф. химической технологии и промышленной экологии. *Светлана Петровна Шкаруппа* (к.х.н., доц.), доцент, каф. химической технологии и промышленной экологии. *Александр Моисеевич Штеренберг* (д.ф.-м.н., проф.), заведующий кафедрой, каф. общей физики и физики нефтегазового производства.

жидкой фазе при отсутствии конвективных процессов в газовой фазе. При движении воздушных масс над поверхностью зеркала испарения применимость данных работ будет весьма ограничена, в то же время существующие на сегодня модели, отражающие данную специфику, не учитывают массопереноса в жидкой фазе [4–6].

В связи с этим в задачу настоящей работы входило изучение закономерностей процесса испарения многокомпонентных жидкостей в открытых системах при постоянной температуре и скорости движения газовой фазы. Особенность данного исследования заключается в разработке математической модели процесса одномерного испарения многокомпонентных жидких смесей с высокой концентрацией одного из компонентов (далее по тексту — растворитель) и с низкой концентрацией всех остальных N компонентов (далее по тексту — растворённые вещества) при постоянном движении воздушного потока над границей раздела фаз. Будем рассматривать два случая: когда растворитель испаряется и не испаряется.

При разработке математической модели будем исходить из следующих допущений:

- в начальный момент времени концентрации веществ распределены равномерно;
- испарение веществ с поверхности жидкости подчиняется закону Герца—Кнудсена;
- парциальное давление насыщенного пара каждого компонента над раствором подчиняется закону Рауля;
- массоперенос растворённых веществ в жидкой фазе осуществляется за счет диффузионных процессов, подчиняющихся законам Фика при постоянном коэффициенте диффузии;
- массоперенос растворителя в жидкости отсутствует;
- интенсивность испарения растворителя в начальный момент времени меньше интенсивностей испарения каждого компонента из N растворённых веществ.

При этом будем учитывать уменьшение объёма жидкости за счёт испарения путём определения скорости движения границы, разделяющей жидкость и газ.

Математическое описание испарения многокомпонентной жидкости при постоянной температуре растворённых веществ и отсутствии испарения растворителя имеет следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i(x, t) = D_i \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_i(x, t) \text{ при } h(t) < x < \infty; \quad (1)$$

$$C_i(x, t) = \bar{C}_i = \text{const при } t = 0; \quad (2)$$

$$C_i(x, t) \frac{d}{dt} h(t) + D_i \frac{\partial}{\partial x} C_i(x, t) = J_i(t) \text{ при } x = h(t); \quad (3)$$

$$C_i(x, t) = \bar{C}_i = \text{const при } x = \infty; \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} h(t) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{\rho_j} J_j(t) \right]; \quad (5)$$

$$h(t) = 0 \text{ при } t = 0; \quad (6)$$

$$J_j(t) = \alpha Y_j(t) p_j \sqrt{\mu_j/T}; \quad (7)$$

$$Y_j(t) = \left(\mu_j \sum_{k=0}^N [C_k(x,t)/\mu_k] \right)^{-1} C_i(x,t) \text{ при } x = h(t), \quad (8)$$

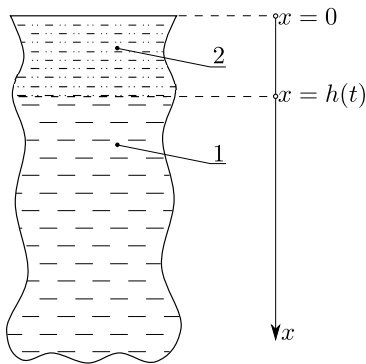


Рис. 1. Схема движения границы: 1 – слой испаряющейся жидкости; 2 – слой жидкости, который испарится за время t

где t – время, с; x – координата в жидкой фазе, перпендикулярная границе раздела фаз (начало координат соответствует нахождению границы раздела фаз в начальный момент времени, см. рис. 1), м; i – порядковый номер компонента ($i = 0$ соответствует растворителю), $i = 1, 2, \dots, N$; \bar{C}_i, C_i – начальная концентрация и концентрация в произвольный момент времени (г/м^3) i -того компонента; $D_i, J_i, \mu_i, p_i, \rho_i$ – коэффициент диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$), интенсивность испарения (г/см^2), молярная масса (г/моль), давление насыщенных паров (Па) и плотность (г/м^3) i -того компонента соответственно; Y_i – мольная доля компонента в растворе на границе раздела фаз; $h(t)$ – функция зависимости координаты границы раздела фаз от времени, м; N – число растворённых

веществ в растворителе; α – эмпирический коэффициент, зависящий от движения воздушных масс над поверхностью жидкости.

В задаче (1)–(8) соотношение (2) представляет начальное условие, которым задаётся равномерное распределение концентрации всех компонентов в растворе в момент времени $t = 0$. Соотношение (3) представляет граничное условие, согласно которому на границе раздела фаз сумма диффузионного потока, определяемого первым законом Фика [7], и потока, возникающего за счёт движения границы, i -того испаряющегося растворённого вещества равна его интенсивности испарения. Соотношение (4) характеризует равенство концентрации i -того компонента начальному значению при $x \rightarrow \infty$. Величина $dh(t)/dt$ – скорость конвективного потока (стефановский поток [7]), возникающего от поступления веществ к поверхности раздела фаз за счёт изменения объёма жидкости. Выражение (6) задаёт координату границы раздела фаз «газ–жидкость» в начальный момент времени. Выражение (7) представляет собой совмещение законов Герца–Кнудсена и закона Рауля, где $Y_i p_i$ – парциальное давление насыщенного пара испаряющегося компонента над раствором.

Краевая задача (1)–(8) представляет систему N дифференциальных уравнений с нелинейным граничным условием третьего рода (совокупность выражений (3), (7) и (8)) и соотношениями (5)–(6), описывающими движение верхней границы.

Для упрощения процесса получения аналитического решения задачи (1)–(8) перейдём к подвижной системе координат и приведём граничное условие (3), (7), (8) к линейному виду. Для перехода к подвижной системе координат с фиксированной верхней границей введём новую независимую переменную $z = x - h(t)$ [9]. Считая, что концентрации растворённых веществ малы по

сравнению с концентрацией растворителя, соотношение (7) в новой системе координат приведём к виду

$$J_i(t) = k_i C_i(z, t) \text{ при } z = 0, \quad (9)$$

где k_i — константа скорости (м/с) испарения компонента, определяемая по формуле

$$k_i = \alpha \mu_0 p_i / (\bar{C}_0 \sqrt{\mu_i T}); \quad (10)$$

μ_0 , \bar{C}_0 — молярная масса (г/моль) и начальная концентрация (г/м³) растворителя.

Введём величину b как среднее значение стефановского потока за некоторый промежуток времени t_{\max} :

$$b = \frac{1}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} \frac{d}{dt} h(t) dt = \frac{1}{t_{\max}} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{\rho_i} \int_0^{t_{\max}} J_i(t) dt \right). \quad (11)$$

С учётом введения подвижной системы координат и выражений (9) и (11), систему уравнений (1)–(8) можно представить в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i(z, t) = D_i \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_i(z, t) + b \frac{\partial}{\partial z} C_i(z, t) \text{ при } 0 < z < \infty, \quad (12)$$

$$C_i(z, t) = \bar{C}_i = \text{const} \text{ при } t = 0, \quad (13)$$

$$D_i \frac{\partial}{\partial z} C_i(z, t) = (k_i - b) C_i(z, t) \text{ при } z = 0, \quad (14)$$

$$C_i(z, t) = \bar{C}_i = \text{const} \text{ при } z = \infty, \quad (15)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$, т.е. в виде N независимых дифференциальных уравнений (12) с граничными условиями (13)–(15) для каждого растворённого вещества.

Решение дифференциального уравнения (12) при заданных граничных условиях в интегральной форме приведено в [9]:

$$C_i(z, t) = \bar{C}_i \int_0^\infty G_i(z, \psi, t) d\psi,$$

где $G_i(z, \psi, t)$ — функция Грина, определяемая выражением

$$G_i(z, \psi, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_i t}} \exp\left(\frac{b(\psi - z)}{2D_i} - \frac{b^2 t}{4D_i}\right) \left[\exp\left(-\frac{(z - \psi)^2}{4D_i t}\right) + \exp\left(-\frac{(z + \psi)^2}{4D_i t}\right) - \frac{2k_i - b}{D_i} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{(z + \psi + \eta)^2}{4D_i t} - \frac{2k_i - b}{2D_i} \eta\right) d\eta \right].$$

После преобразований решение дифференциального уравнения (12) примет вид

$$C_i(z, t) = \frac{\bar{C}_i}{2} \left[\operatorname{erfc}\left(-\frac{z + bt}{2\sqrt{D_i t}}\right) - \frac{k_i - b}{k_i} \exp\left(-\frac{bz}{D_i}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z - bt}{2\sqrt{D_i t}}\right) + \right.$$

$$+ \frac{2k_i - b}{k_i} \exp\left(\frac{(k_i - b)(k_i t + z)}{D_i}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z + (2k_i - b)t}{2\sqrt{D_i t}}\right)\Big], \quad 0 \leq t \leq t_{\max}. \quad (16)$$

Подстановкой выражения (16) при $z = 0$ в выражение (9) находим функцию интенсивности испарения от времени при условии, что стефановский поток постоянен ($b = \text{const}$):

$$J_i(t) = \bar{C}_i \left[\frac{b}{2} \operatorname{erfc}\left(-\frac{b}{2} \sqrt{\frac{t}{D_i}}\right) + \frac{2k_i - b}{2} e^{(k_i - b)k_i t / D_i} \operatorname{erfc}\left(\left[k_i - \frac{b}{2}\right] \sqrt{\frac{t}{D_i}}\right) \right], \quad 0 \leq t \leq t_{\max}. \quad (17)$$

Следуя [7], преобразуем второе слагаемое выражения (17) для вычисления при больших значениях времени: применим разложение функции $\operatorname{erfc}(x)$ в асимптотический ряд. После упрощений получим выражение

$$J_i(t) = \bar{C}_i \left[\frac{b}{2} \operatorname{erfc}\left(-\frac{b}{2} \sqrt{\frac{t}{D_i}}\right) + \sqrt{\frac{D_i}{\pi t}} e^{-\frac{b^2 t}{4D_i}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{2^n D_i^n}{(2k_i - b)^{2n} t^n} \prod_{j=0}^n (1 - 2j) \right] \right].$$

При больших значениях времени t имеем [7]

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{2^n D_i^n}{(2k_i - b)^{2n} t^n} \prod_{j=0}^n (1 - 2j) \right] \approx 1, \quad (18)$$

$$\operatorname{erfc}(-0,5b\sqrt{t/D_i}) \approx 2, \quad \exp(-0,25b^2 t/D_i) \approx 1. \quad (19)$$

С учётом выражений (18), (19) получаем приближённую формулу для расчёта интенсивности испарения при больших значениях времени t :

$$J_i(t) \approx b\bar{C}_i + \bar{C}_i \sqrt{D_i/(\pi t)}. \quad (20)$$

Схематический график зависимости логарифма функции испарения (17) от времени представлен на рис. 2.

Анализ результатов, представленных на рис. 2, позволяет заключить, что в начальный момент времени ($t = 0$) интенсивность испарения растворённых веществ определяется только константой испарения (k_i) (по аналогии с химическими процессами эту область можно назвать кинетической); при больших значениях времени ($t \rightarrow \infty$) процесс испарения растворённых веществ можно рассматривать как стационарный:

$$J_i(t) = k_i \bar{C}_i \text{ при } t = 0, \quad (21)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (J_i(t)) = b\bar{C}_i = J_i^*, \quad (22)$$

где k_i — константа испарения, определяемая по формуле (10); J_i^* — установившаяся с течением времени интенсивность испарения i -того компонента.

Равновесные концентрации растворённых веществ на границе раздела фаз (г/м^3) при установившемся стационарном режиме определяются подстановкой в формулу (9) выражения (22):

$$C_i^* = J_i^*/k_i = b\bar{C}_i/k_i. \quad (23)$$

Выражения (17)–(22) выведены при условии постоянства стефановского потока (формула (11)), но при больших значениях времени осреднения средняя скорость стефановского потока может стремиться к нулю. Рассмотрим принципиальную возможность установления стационарного состояния, для которого характерно при больших значениях времени равенство значений функции её среднему значению за этот же промежуток времени.

При подстановке в формулу (11) зависимости (20) получаем следующее соотношение:

$$b = \lim_{t_{\max} \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{t_{\max}} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{\rho_i} \int_0^{t_{\max}} \left[b\bar{C}_i + \bar{C}_i \sqrt{\frac{D_i}{\pi t}} \right] dt \right) \right] = \sum_{i=1}^N \left[\frac{b\bar{C}_i}{\rho_i} \right]. \quad (24)$$

Из выражения (24) получаем условие перехода процесса в стационарное состояние:

$$\sum_{i=1}^N \bar{y}_i = 1.$$

Здесь $\bar{y}_i = \bar{C}_i / \rho_i$ — объёмная доля i -того растворённого вещества на границе раздела фаз в начальный момент времени ($t = 0$).

Сумма объёмных долей испаряющихся веществ при наличии неиспаряющегося испарителя не может быть равна единице, следовательно, предположение о возможности установления стационарного состояния без участия в испарении растворителя было ложным. В этом случае при больших значениях времени осреднения величина $b \rightarrow 0$, следовательно, для бесконечного слоя при отсутствии испарения растворителя интенсивность испарения каждого растворённого вещества будет асимптотически стремиться к выражению, характеризующему диффузионную область протекания процесса:

$$J_i(t) \approx \bar{C}_i \sqrt{D_i / (\pi t)}. \quad (25)$$

При участии в испарении плохо испаряющегося растворителя его концентрация на границе раздела фаз будет увеличиваться, следовательно, задачу



Рис. 2. Схематический график зависимости логарифма интенсивности испарения от времени для слоя бесконечной глубины

(1)–(8) необходимо дополнить выражением для определения объёмной концентрации растворителя через концентрации растворённых веществ:

$$y_0(x, t) = C_0(x, t)/\rho_0 = 1 - \sum_{i=1}^N y_i(x, t), \quad (26)$$

где $y_i(x, t)$ — объёмные доли растворённых веществ (при $i = 1, 2, \dots, N$) и растворителя (при $i = 0$) соответственно в момент времени, отличный от начального при координате x .

С учётом испарения растворителя выражения (5) и (11) примут вид

$$\frac{d}{dt}h(t) = \sum_{i=0}^N \left[\frac{1}{\rho_i} J_i(t) \right], \quad (27)$$

$$b = \frac{1}{t_{\max}} \sum_{i=0}^N \left[\frac{1}{\rho_i} \int_0^{t_{\max}} J_i(t) dt \right], \quad (28)$$

где $J_0(t)$ — интенсивность испарения растворителя ($\text{г}/(\text{с м}^2)$); ρ_0 — плотность растворителя ($\text{г}/\text{м}^3$); отношение $J_0(t)/\rho_0$ — вклад в скорость стефановского потока процесса испарения растворителя ($\text{м}/\text{с}$).

Рассуждая аналогично предыдущему случаю, с учётом выражений (27) и (28) получаем модифицированное выражение (24) в виде формулы

$$b = b \sum_{i=1}^N [\bar{C}_i/\rho_i] + k_0 C_0^*/\rho_0, \quad (29)$$

где C_0^* — равновесная концентрация растворителя на границе раздела фаз ($\text{г}/\text{м}^3$); член $k_0 C_0^*/\rho_0$ характеризует испарение растворителя в кинетической области.

Определяя отношение C_0^*/ρ_0 из выражения (26) и подставляя его в выражение (29), находим

$$b = b \sum_{i=1}^N \bar{y}_i + k_0 \left[1 - \sum_{i=1}^N y_i \right]. \quad (30)$$

Для нахождения объёмных долей растворённых веществ разделим концентрацию из выражения (23) для каждого компонента на его плотность:

$$y_i = b \bar{y}_i / k_i. \quad (31)$$

Подставляя (31) в (30), после преобразований получаем уравнение относительно величины стефановского потока:

$$b \left[1 - \sum_{i=1}^N \bar{y}_i + k_0 \sum_{i=1}^N \left(\frac{\bar{y}_i}{k_i} \right) \right] = k_0. \quad (32)$$

Из выражения (32) получаем значение стефановского потока:

$$b = \left[\sum_{i=0}^N \left(\frac{\bar{y}_i}{k_i} \right) \right]^{-1}.$$

При

$$\frac{\bar{y}_0}{k_0} \gg \sum_{i=0}^N \left(\frac{\bar{y}_i}{k_i} \right)$$

скорость стефановского потока определяется константой испарения растворителя: $b \approx k_0$.

Для слоя конечной глубины H имеем задачу, аналогичную рассмотренной задаче (1)–(8), где вместо граничного условия (4) необходимо использовать соотношение

$$\frac{\partial}{\partial x} C(x, t) = 0 \text{ при } x = H.$$

Проведя аналогичные операции, получим задачу N независимых дифференциальных уравнений (12) с граничными условиями (13)–(15) для каждого растворённого вещества, где вместо граничного условия (15) принимается соотношение

$$\frac{\partial}{\partial z} C(z, t) = 0 \text{ при } z = H - h(t). \quad (33)$$

Из граничного условия (33) следует, что для ограниченной области жидкой фазы при подвижной системе координат необходимо учитывать движение нижней границы. Между тем для начальной стадии процесса испарения слой можно считать бесконечным. С течением времени концентрации растворённых веществ на поверхности раздела фаз снижаются: уменьшается скорость стефановского потока. При достижении изменения концентрации i -того компонента влияние движения границы может оказаться незначительным. Введём параметр эффективной толщины слоя

$$H_{\text{eff}} = H - \sum_{i=0}^N \left[\frac{1}{\rho_i} \int_0^{t_{\text{max}}} J_i(t) dt \right]. \quad (34)$$

С учётом выражения (34) граничное условие (33) приводится к соотношению

$$\frac{\partial}{\partial z} C(z, t) = 0 \text{ при } z = H_{\text{eff}}.$$

Таким образом, с помощью упрощающего предположения (34) приводим N дифференциальных уравнений (12) с подвижной нижней границей к классическому виду.

Решение дифференциального уравнения (12) при заданных граничных условиях в интегральной форме приведено в [9]:

$$C_i(z, t) = \bar{C}_i \int_0^{H_{\text{eff}}} G_i(z, \psi, t) d\psi,$$

где $G_i(z, \psi, t)$ — функция Грина, определяемая так:

$$G_i(z, \psi, t) = \exp\left(\frac{b(\psi - z)}{2D_i} - \frac{b^2 t}{4D_i}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{B_n} f_n(z) f_n(\psi) \exp(-D_i \theta_n^2 t);$$

$$f_n(z) = \cos(\theta z) + (2k_i - b) \sin(\theta z) / (2D_i \theta_n);$$

$$B_n = -\frac{b}{4D_i\theta_n^2} \frac{4D_i^2\theta_n^2 + (2k_i - b)^2}{4D_i^2\theta_n^2 + b^2} + \frac{2k_i - b}{4D_i\theta_n^2} + \frac{H_{eff}}{2} + \frac{H_{eff}(2k_i - b)^2}{8D_i^2\theta_n^2};$$

θ_n – множество положительных корней трансцендентного уравнения

$$\frac{\operatorname{tg}(H_{eff}\theta_n)}{\theta_n} = \frac{4D_i(k_i - b)}{4D_i^2\theta_n^2 + b(2k_i - b)}.$$

После преобразований решение дифференциального уравнения (12) примет вид

$$C_i(z, t) = 2\bar{C}_i e^{-\frac{z\lambda_b}{H_{eff}}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi_n \left[\xi_n \cos \left[\frac{z\xi_n}{H_{eff}} \right] + \lambda_\Sigma \sin \left[\frac{z\xi_n}{H_{eff}} \right] \right] e^{-D_i t(\xi_n^2 + \lambda_b^2)/H_{eff}^2}}{\xi_n^2 - \lambda_b\lambda_\Sigma + (\xi_n^2 + \lambda_\Sigma^2)(\xi_n^2 + \lambda_b^2)/(\lambda_\Sigma - \lambda_b)}, \quad (35)$$

где $\lambda_\Sigma, \lambda_b, \lambda_k$ – критериальные числа, определяемые выражениями

$$\begin{aligned} \lambda_\Sigma &= \lambda_k - \lambda_b; & \lambda_b &= \operatorname{Pe}/2; \\ \lambda_k &= k_i H_{eff}/D_i; \end{aligned} \quad (36)$$

$\operatorname{Pe} = bH_{eff}/D_i$ – диффузионный критерий Пекле; ξ_n – множество положительных корней трансцендентного уравнения

$$\operatorname{tg}(\xi_n) = \xi_n(\lambda_\Sigma - \lambda_b)/(\xi_n^2 + \lambda_b\lambda_\Sigma) \quad (37)$$

на отрезках $[n\pi; n\pi + \pi/2]$, $n = 0, 1, 2, \dots$

Подставляя значение концентрации вещества в жидкости на границе раздела фаз, определяемой из выражения (35) при $z = 0$, в выражение (9), после преобразований получаем выражение для расчёта интенсивности испарения:

$$J(t) = 2\frac{D_i\bar{C}_i}{H_{eff}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda_k \xi_n^2 \exp(-D_i t[\xi_n^2 + \lambda_b^2]/H_{eff}^2)}{\xi_n^2 - \lambda_b\lambda_\Sigma + (\xi_n^2 + \lambda_\Sigma^2)(\xi_n^2 + \lambda_b^2)/(\lambda_\Sigma - \lambda_b)}. \quad (38)$$

С течением времени ряд (38) сходится к первому члену ($n = 0$) и функция интенсивности испарения приводится к экспоненте (см. рис. 3):

$$J_i(t) = A_1 \exp(-A_2 t),$$

где

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{1}{H_{eff}} \frac{2\bar{C}D_i\lambda_k\xi_0^2(\lambda_\Sigma - \lambda_b)}{(\lambda_\Sigma - \lambda_b)(\xi_0^2 - \lambda_b\lambda_\Sigma) + (\xi_0^2 + \lambda_\Sigma^2)(\xi_0^2 + \lambda_b^2)}, \\ A_2 &= D_i(\xi_0^2 + \lambda_b^2)/H_{eff}^2. \end{aligned}$$

Для того чтобы математическая модель, выраженная формулами (37) и (38), имела смысл, необходимо, чтобы у трансцендентного уравнения (37) на отрезке $[0, \pi/2]$ был корень. Запишем условие нахождения корня на данном отрезке:

$$(\lambda_\Sigma - \lambda_b)/\lambda_b\lambda_\Sigma > 1.$$

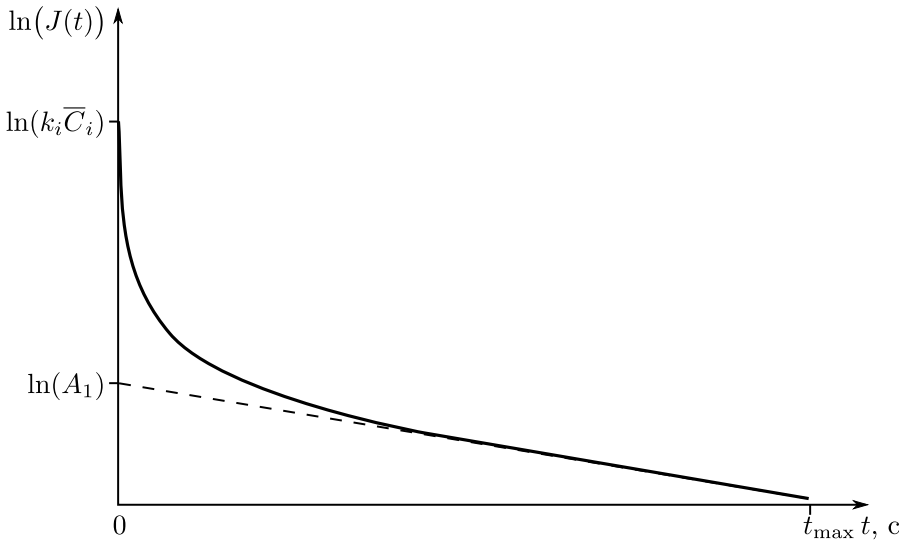


Рис. 3. Зависимость логарифма интенсивности испарения от времени для слоя глубины H

Подставляем в это условие вместо λ_Σ выражение (36) и решаем неравенство относительно λ_b с учётом, что λ_k и λ_b больше нуля и $\lambda_b < \lambda_k$:

$$\lambda_b < 1 + 0,5\lambda_k - 0,5\sqrt{\lambda_k^2 + 4}.$$

Последнее выражение можно переписать в виде

$$\text{Pe} < 2 + \lambda_k - \sqrt{\lambda_k^2 + 4}. \quad (39)$$

В предельном случае $\lim_{\lambda_k \rightarrow \infty} [\lambda_k - \sqrt{\lambda_k^2 + 4}] = 0$ и $\text{Pe} < 2$.

При невыполнении условия (39) процесс не выходит на экспоненту, изменение интенсивности испарения вещества во времени будет описываться выражением (17), как для слоя жидкости бесконечной глубины. Если растворитель не испаряется или значение числа Пекле настолько мало, что им можно пренебречь ($\lambda_b \rightarrow 0$), то выражение для расчёта интенсивности испарения примет вид

$$J_i(t) = 2\lambda_k^2 \frac{D_i \bar{C}_i}{H_{\text{eff}}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(D_i \zeta_n^2 t / H_{\text{eff}}^2)}{\lambda_k^2 + \lambda_k + \zeta_n^2}, \quad (40)$$

где ζ определяется из решения трансцендентного уравнения

$$\text{tg}(\zeta) = \lambda_k / \zeta. \quad (41)$$

Из формул (17), (22), (25), (37), (38), (39), (40) и (41) для расчёта испарения следует, что если растворитель не испаряется, то конвективный (стефановский) поток, возникающий за счёт поступления веществ к границе раздела фаз, с течением времени прекращается, и испарение будет стремиться

к диффузионному режиму (выражения (40) и (41), при этом в начальные моменты времени, пока конечной эффект слоя не проявляется, для расчёта можно использовать выражение (25)). При испарении растворителя для веществ, диффузионный критерий которых соответствует условию (39), может установиться квазистационарное состояние, выраженное формулой (22). Длительность стационарного состояния обуславливается соблюдением условия (39). Когда условие (39) нарушится, для некоторого растворённого вещества его испарение будет описываться формулами (37) и (38), а процесс будет стремиться к стационарному испарению без участия этого компонента.

Выводы. Таким образом, на основании существующих модельных представлений получена математическая модель, описывающая испарение многокомпонентной жидкости, содержащей в избытке один из компонентов (растворитель), интенсивность испарения которого меньше интенсивности испарения остальных компонентов (растворённых веществ).

Исходя из модели при рассмотрении процесса испарения многокомпонентных жидкостей можно выделить три группы веществ: растворитель, растворённые вещества, для которых выполняется условие (39), и растворённые вещества, для которых условие (39) не выполняется.

Данная модель характерна для смесей, содержащих значительное количество плохо испаряющихся компонентов примерно одинаковой плотности или разной плотности, но высокой вязкости. С течением времени концентрация быстро испаряющихся компонентов на границе раздела фаз падает, а плохо испаряющиеся компоненты накапливаются. Таким образом, даже если в начальный момент времени концентрации легко испаряющихся компонентов высоки, с помощью разработанной математической модели можно рассчитать конечную стадию испарения многокомпонентных открытых систем.

Введённая величина b может рассматриваться как конвективный поток, возникающий при воздействии на жидкость сторонних сил, а стефановский поток — как вклад в эту величину. В этом случае при отсутствии испарения растворителя система также может достигнуть квазистационарного состояния, но при этом следует учитывать массоперенос растворителя.

Полученная математическая модель процесса испарения многокомпонентных жидкостей позволяет прогнозировать состояние открытых систем в различные интервалы времени при изменении концентраций веществ в широких диапазонах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. J. F. Richardson, "The evaporation of two-component liquid mixtures" // *Chemical Engineering Science*, 1959. Vol. 10, no. 4. Pp. 234–242.
2. А. В. Кульчицкий, Математическое моделирование процессов испарения в многокомпонентных средах: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1999. 168 с. [A. V. Kul'chitskiy, *Mathematical simulation of evaporation processes in multicomponent media: Ph.D. Thesis (Phys. & Math.)*. Moscow, 1999. 168 pp.]
3. R. Chebbi, M. S. Selim, "The Stefan problem of evaporation of a volatile component from a binary liquid mixture" // *Heat and Mass Transfer*, 2006. Vol. 42, no. 3. Pp. 238–247.
4. А. Д. Галлеев, С. И. Поникаров, "Прогнозирование зон токсической опасности и пожароопасности при авариях на объектах хранения нефтепродуктов" // *Безопасность жизнедеятельности*, 2009. № 5. С. 29–34. [A. D. Galleyev, S. I. Ponikarov, "Prediction of toxic

- and flammable hazard zones at accidents on oil product storage facilities" // *Bezopasnost' Zhiznedeiyatel'nosti*, 2009. no. 5. Pp. 29–34].
5. М. А. Долгова, А. Д. Галлеев, С. И. Понииков, "Моделирование процесса испарения жидкости с поверхности аварийного пролива" // *Bezopasnost' zhiznedeiyatel'nosti*, 2009. №6. С. 45–48. [M. A. Dolgova, A. D. Galleyev, S. I. Ponikarov, "Modeling of process the evaporation liquids from the surface accident spills" // *Bezopasnost' Zhiznedeiyatel'nosti*, 2009. no. 6. Pp. 45–48].
 6. А. Д. Галеев, С. И. Понииков, "Оценка влияния профиля местности на формирование зон взрывоопасных концентраций при испарении нефти с поверхности аварийного пролива" // *Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело"*, 2010. №2, 39. 17 с. [A. D. Galeev, S. I. Ponikarov, "Estimation of influence of terrain profile on generation of explosive cloud during evaporation from oil surface spill" // *Electronic scientific journal "Oil and Gas Business"*, 2010. no. 2, 39. 17 pp.]
 7. D. A. Frank-Kamenetskii, Diffusion and heat transfer in chemical kinetics. New York: Plenum Press, 1969. 574 pp.; русск. пер.: Д. А. Франк-Каменский, Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
 8. Э. М. Карташов, Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высш. шк., 2001. 550 с. [É. M. Kartashov, Analytical methods in the theory of thermal conductivity of solids. Moscow: Vyssh. Shk., 2001. 550 pp.]
 9. А. Д. Полянин, Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: Физматлит, 2001. 576 с.; англ. пер.: A. D. Polyinin, Handbook of Linear Partial Differential Equations for Engineers and Scientists. Boca Raton: Chapman & Hall/CRC Press, 2002. xviii+781 pp.

Поступила в редакцию 20/III/2013;
в окончательном варианте – 27/VI/2013.

MSC: 80A22; 76R10, 65M80

MATHEMATICAL MODELLING OF MASS-TRANSFER UNDER THE EVAPORATION OF MULTICOMPONENT LIQUIDS

A. Yu. Shuplyak, S. P. Shkaruppa, A. M. Shterenberg

Samara State Technical University,
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russia.

E-mails: yuashuplyak@mail.ru, ecology@samgtu.ru, ashter53@mail.ru

The mathematical model of evaporation of multicomponent liquids is developed for open systems with consideration of mass-transfer substances in a liquid phase. Feature of the given model is the mathematical description of one-dimensional evaporation of the multicomponent liquid mixes containing poorly volatile solvent and n of diluted substances. Exact analytical solution of the boundary value problem based on Green's functions method is received by reduction of the differential equations system with moving boundary of the n diluted substances to the n differential equations with fixed boundary.

Key words: multicomponent liquid, concentration, diffusion, evaporation, mathematical model, Green's functions method, Stefan problem.

Original article submitted 20/III/2013;
revision submitted 27/VI/2013.

Anatoliy Yu. Shuplyak, Engineer, Dept. of Chemical Engineering & Industrial Ecology. Svetlana P. Shkaruppa (Ph.D. Chem.), Associate Professor, Dept. of Chemical Engineering & Industrial Ecology. Alexander M. Sterenberg (Dr. Phys. & Math. Sci.), Professor, Head of Dept., Dept. of General Physics and Physics of Oil and Gas Production.