

Введение Неотъемлемой частью процедуры анализа риска на опасных производственных объектах нефтехимической отрасли промышленности является оценка концентрационных полей и размеров зон возможного токсического поражения при аварийных разливах химически- и пожароопасных веществ. Для решения подобных задач необходимо применять комплексные математические модели, одновременно описывающие парообразование опасного вещества у границы раздела фаз и дальнейшее его распространение в атмосфере [1]. Данные тепло-массообменные процессы взаимосвязаны и значительно зависят как от метеорологических условий, так и от физических свойств жидкой фазы и испаряющегося компонента. В настоящее время рекомендуются к использованию модели, изложенные в разработанных и апробированных нормативных методиках [2,3]. При расчетах по методике [2] не принимается во внимание нестационарный характер испарения опасных веществ, обусловленный изменением состава жидкости. К тому же предлагаемая формула для расчета интенсивности испарения не учитывает влияние сил плавучести, проявляющихся в усилении или подавлении турбулентного перемешивания, что не может не сказываться на точности полученных результатов. Нередко математическое описание процесса испарения сводится к использованию упрощенных аналитических зависимостей и эмпирических корреляций [4,5]. Использование CFD-технологий позволяет учесть сложную взаимосвязь процессов поступления опасного вещества из пролива и его рассеяния в атмосфере благодаря численному решению трехмерных нестационарных уравнений гидродинамики и тепло-массообмена. Ранее была разработана математическая модель испарения бинарных растворов [6], позволяющая определить характеристики процесса с учетом изменения состава и температуры жидкой фазы и трансформации турбулентной структуры потока над поверхностью пролива. Модель основана на решении дифференциальных уравнений сохранения переноса импульса, массы, энергии, замыкаемых RNG k-ε моделью турбулентности и реализована с использованием программного комплекса FLUENT (Certificate Number - ANS2012-S021; Customer # 657938). Применение в указанной модели допущения о том, что жидкость идеально перемешана по высоте слоя, позволяет значительно упростить математическое описание процесса и экономить машинное время. Целью данной работы являлось исследование влияния термогравитационной конвекции в слое жидкости на её перемешивание и, как следствие, на динамику интенсивности испарения раствора. Упрощенная математическая модель испарения При испарении раствора у границы раздела фаз снижается концентрация легколетучих компонентов и происходит охлаждение поверхностного слоя, что приводит к образованию плотностных и температурных градиентов в объеме жидкости. Предположение о возникновении движущей силы, инициирующей объемное перемешивание раствора, которое послужило основой для

применения допущения о равномерном распределении компонентов раствора в объеме пролива. Для подтверждения правомерности применения этого допущения решалась упрощенная двумерная задача испарения раствора аммиака на базе программного комплекса FLUENT. Массовый поток компонентов с поверхности пролива определялся из уравнения (1), с учетом поправки на стефановский поток [7]. Данное уравнение справедливо в случае отсутствия возмущающего действия испаряющегося компонента на структуру потока над проливом. (1) где M_i – молекулярная масса i -ого компонента; R_0 – универсальная газовая постоянная; K_s – поправка на Стефановский поток; $P_i(T_i, C_i)$ – парциальное давление i -ого компонента в растворе, зависящее от температуры T_i и концентрации компонента C_i . Коэффициент массоотдачи k_i рассчитывается по формуле [5]: (2) где U – скорость ветра [м/час]; D – диаметр пролива, или другой характерный геометрический размер [м]; Sc_i – число Шмидта, которое определяется по следующему уравнению: (3) где μ – вязкость газа над проливом; ρ – плотность газовой фазы над проливом; D_i – коэффициент молекулярной диффузии компонента в газовой фазе: Экспериментальные значения парциального давления i -ого компонента водного раствора P_i приведены в работе [8] и в модели определяются интерполяцией в зависимости от температуры T_i и содержания аммиака в жидкости C_i . Температура тонкого приповерхностного слоя жидкости T_S определяется из уравнения теплового баланса с учетом испарительного охлаждения и естественного нагрева пролива за счет солнечной радиации. Теплообмен с атмосферным воздухом не учитывался, ввиду малых значений соответствующего теплового потока [9]. Поле температур в слое жидкой фазы получено путем решения системы двумерных нестационарных уравнений Навье-Стокса, неразрывности и сохранения энергии в приближении Буссинеска [10]: (4) (5) (6) Модель Буссинеска рассматривает плотность как постоянное значение во всех решаемых уравнениях, за исключением составляющей плавучести в уравнении моментов: (7) Это уравнение получено с использованием аппроксимации Буссинеска $\rho = \rho_0(1 - \beta \Delta T)$, для того, чтобы исключить ρ из составляющей плавучести. Отток теплоты при испарении равен: (8) где ΔH_i – удельная теплота парообразования i -ого компонента. При определении теплового потока от подстилающей поверхности для твердого слоя решалось уравнение теплопроводности: (9) На границе, разделяющей твердое тело и жидкость ($y=0$), выполняется условие равенства тепловых потоков: (10) При моделировании использовалось предположение, что теплофизические свойства жидкости и подстилающего слоя незначительно зависят от температуры. Результаты расчетов Один ряд численных экспериментов проводился с учетом термогравитационной конвекции в слоях испаряющейся жидкости, другой - с применением допущения об идеальном перемешивании во всем объеме раствора, при прочих равных условиях: начальная температура жидкости и

подстилающего слоя принималась равной 303°K , высота слоя жидкости составляла 0,05 м, длина расчетной области 1 м, и глубина грунта 2 м. Каждая граница расчетной области является плоскостью симметрии. Скорость ветра U в уравнении (2) варьировалась и принимала значения 1; 2,5 и 5 м/с. В качестве исследуемой жидкости был выбран 25% (масс.) водный раствор аммиака. Рис. 1 – Масса испарившегося аммиака при скорости ветра 1 м/с: расчет с учетом термоконвективного перемешивания; расчет с учетом допущения об идеальном перемешивании. Из рисунка 1 видно, что математическая модель с допущением об идеальном перемешивании жидкой фазы по высоте слоя дает на 5% завышенные значения массы испарившегося аммиака, по сравнению с расчетами в которых учитывается термогравитационная конвекция в слое жидкости. В последнем случае испаряющийся компонент переходит в газовую фазу лишь с приповерхностного слоя, в котором на начальном этапе резко снижается концентрация аммиака и температура. Из рисунка 2 можно сделать вывод, что температура приповерхностной пленки ниже температуры основного объема раствора. Охлаждение приповерхностного слоя жидкости вследствие испарения приводит к увеличению его плотности. В результате возникают условия для развития конвективных движений, увлекающих тяжелые массы жидкости в глубину и осуществляющих транспорт более легких теплых масс к поверхности. Рис. 2 – Средняя температура раствора в зависимости от времени при 1 м/с: температура приповерхностного слоя жидкости, температура основного объема - при расчете с учетом термоконвективного перемешивания; расчет с учетом допущения об идеальном перемешивании. Благодаря температурным градиентам происходит интенсивное перераспределение массы и энергии в рассматриваемой области. Конвективные потоки способствуют выравниванию температуры и концентрации по высоте слоя. Отличие температур на поверхности и в глубине слоя для аммиачной воды в основном не превышало $1,5^{\circ}$ при скорости ветра 1 м/с за исключением резкого снижения температуры поверхности на 4 градуса в первые 20 секунд. Полученные результаты свидетельствуют о том, что испаряющуюся жидкость можно считать перемешанной по высоте слоя. Это позволяет использовать для определения парциального давления компонентов раствора их средние по объему концентрацию и температуру. В случае «идеального перемешивания» раствора средняя температура жидкости в начале эксперимента равна температуре основного объема, а через 15 минут приближается к температуре поверхности. При скорости 2,5 м/с отличие в значениях массы испарившегося аммиака в случаях идеального перемешивания и термогравитационной конвекции также составляет около 5% по истечении 30 минут, что видно из рисунка 3. При данной скорости в обоих случаях за рассматриваемые промежутки времени аммиака испарилось примерно на 30% больше чем при 1 м/с. В целом характер охлаждения раствора при 2,5 м/с (рисунок 4) подобен результатам при 1 м/с.

После 30 минут численного эксперимента температура раствора в среднем на 5° ниже по сравнению с расчетами при 1 м/с, а первоначальный скачок температуры приповерхностного слоя составил 7° , вместо 4° . Рис. 3 – Масса испарившегося аммиака при скорости ветра 2,5 м/с: расчет с учетом термоконвективного перемешивания; расчет с учетом допущения об идеальном перемешивании Рис. 4 – Средняя температура раствора в зависимости от времени при 2,5 м/с: температура приповерхностного слоя жидкости, температура основного объема - при расчете с учетом термоконвективного перемешивания; расчет с учетом допущения об идеальном перемешивании При скорости ветра 5 м/с расчетные значения массы испарившегося аммиака, полученные с применением допущения об идеальном перемешивании и с учетом термогравитационной конвекции, различаются на 7%. Из полученных результатов можно сделать вывод, что разница в значениях массы испарившегося вещества, полученная с использованием разных подходов возрастает с увеличением скорости ветра. Это связано с тем, что с увеличением скорости ветра лимитирующее влияние теплопереноса в слое жидкости усиливается, так как подвод компонента из глубинных слоёв жидкости происходит более медленно, чем его отвод от поверхности пролива в газовую фазу. Температура идеально перемешанного раствора при скорости ветра 5 м/с в конце численного эксперимента не только приблизилась к температуре поверхности раствора (в расчетах без допущения), но и опустилась на 1° ниже как видно из рисунка 6, что обусловлено более высокой интенсивностью испарения в случае идеального перемешивания. Рис. 5 – Масса испарившегося аммиака при скорости ветра 5 м/с: расчет с учетом термоконвективного перемешивания; расчет с учетом допущения об идеальном перемешивании При проведении анализа предполагалось, что режим течения в слое жидкости является ламинарным. Дополнительное перемешивание раствора за счет волнообразования будет приближать истинную температуру слоя к средней температуре раствора в случае с идеальным перемешиванием. Рис. 6 – Средняя температура раствора в зависимости от времени при 5 м/с: температура приповерхностного слоя жидкости, температура основного объема - при расчете с учетом термоконвективного перемешивания; расчет с учетом допущения об идеальном перемешивании Выводы В данной работе была проведена оценка влияния термогравитационной конвекции в слое испаряющегося неидеального раствора на характеристики испарения. Полученные результаты численного моделирования показали, что действие термогравитационной конвекции приводит к выравниванию температуры по толщине слоя испаряющейся жидкости. Таким образом, испаряющуюся жидкость можно считать перемешанной по высоте слоя. Это позволяет использовать для определения парциального давления компонентов раствора осредненные по высоте слоя жидкости значения концентрации и температуры. Рис. 2. Расчетное поле

суммарных массовых концентраций углеводородов: а) скорость ветра — 1 м/с; б) скорость ветра — 3 м/с. Кроме того, допущение об идеальном перемешивании в слое пролива позволяет значительно упростить математическое описание процесса испарения, а несколько завышенные результаты интенсивности испарения позволяют увеличить запас надежности при прогнозировании концентрационных полей токсичных и взрывопожароопасных веществ в случае аварийной разгерметизации оборудования.