

ИСПАРЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ С НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ КИПЕНИЯ

Попов В.М.* , к.ф.-м. н., Ильюшонок А.В.** , к.ф.-м.н., доцент,
Катков В.Л.***, д.т.н., профессор, Лешенюк Н.С.** , д.ф.-м.н., профессор
*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
**Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь
***Объединенный институт проблем информатики НАН Беларуси
e-mail: mail@kii.gov.by

Рассмотрено испарение жидкости, имеющей низкую температуру кипения и пролитой на поверхность в результате аварии. Описаны три режима испарения, реализуемые в перегретой, кипящей и не кипящей жидкости. В уравнение баланса энергии, определяющего процесс испарения, включены перенос тепла с подстилающей поверхности и из воздуха, поглощение жидкостью коротковолнового излучения Солнца и длинноволнового излучения атмосферы, а также испускание теплового излучения поверхностью жидкости. Приведены примеры расчета испарения жидкости при различных атмосферных условиях.

Evaporation of liquid having a low boiling point is considered after its spilling onto a surface as a result of an accident. Three modes of evaporation condition are described, which are realized in superheated, boiling and not boiling liquid. In the energy balance equation, which determines the evaporation process, heat transfer from underlying surface and from air, the absorption of shortwave solar radiation and atmospheric longwave radiation by liquid, as well as the emission of thermal radiation from a surface of liquid, is included. Examples of calculation of evaporation of the liquid are given under various atmospheric conditions.

(Поступила в редакцию 2 сентября 2010 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Современной промышленностью производится, транспортируется и используется большое количество аварийно химически опасных веществ (АХОВ), имеющих при нормальных условиях низкую температуру кипения T_b , например, хлор и аммиак ($T_b = -34,03$ °C и $T_b = -33,43$ °C соответственно). Чаще всего эти вещества хранятся в закрытых резервуарах в сжиженном виде при низкой температуре или при высоком давлении. В результате аварии, приводящей к разгерметизации резервуара, жидкость будет пролита на поверхность земли. Можно считать, что выброс жидкости происходит мгновенно. На поверхности земли, имеющей температуру выше температуры кипения АХОВ, пролитое вещество закипает и испаряется. Температура и скорость испарения пролитой жидкости обычно служат граничными условиями в задаче о рассеянии паров АХОВ в атмосфере и определении границы зоны химического заражения. Кроме подвода тепла от подстилающей поверхности на кипение и испарение оказывают влияние перенос тепла из атмосферы, поглощение излучения Солнца и теплового излучения атмосферы, испускание излучения поверхностью жидкости, а также унос ветром пара от открытой поверхности жидкости. Перенос излучения и тепла из атмосферы зависит, в свою очередь, от ее состояния, которое определяется температурой воздуха, скоростью ветра, временем года и суток, широтой и долготой местности, величиной облачности и рядом других параметров. Целью данной работы является комплексный учет всех процессов, определяющих температуру и скорость испарения пролитой жидкости.

1. УРАВНЕНИЕ БАЛАНСА ЭНЕРГИИ В ОБЪЕМЕ ЖИДКОСТИ

Будем считать, что АХОВ хранилось в резервуаре в сжиженном состоянии при высоком давлении и температуре, равной температуре окружающей среды. В результате ава-

рии оно было пролито на поверхность земли, ограниченную обваловкой. Площадь свободной поверхности жидкости определяется площадью обваловки и считается известной. Полагаем, что пролитая жидкость не поглощается подстилающей поверхностью и ее температура кипения ниже температуры окружающей среды. В этом случае начальная стадия интенсивного испарения, возникающая сразу после пролива жидкости, протекает за счет уменьшения внутренней энергии жидкости при температуре выше температуры кипения. Эта стадия будет отсутствовать в тех случаях, когда вещество хранилось в сжиженном состоянии при низкой температуре и атмосферном давлении. В процессе кипения при постоянной температуре скорость испарения полностью определяется скоростью подвода тепла от подстилающей поверхности, переносом тепла из атмосферы, величинами потоков поглощенной солнечной радиации, теплового излучения атмосферы и испущенного поверхностью жидкости излучения. После прекращения кипения на тепловой баланс жидкости, кроме перечисленных источников тепла, оказывает влияние перенос ветром пара от ее поверхности.

В общем виде закон сохранения энергии для объема испаряющейся жидкости, имеющего глубину h и площадь свободной поверхности S_a , можно представить следующим образом:

$$\frac{d(\rho_L S_a h C_L T)}{dt} = Q_g S_g + Q_a S_a + Q_r S_a - q' S_a (L + C_p T), \quad (1)$$

где t – время, прошедшее с момента пролива;

T – температура пролитой жидкости;

ρ_L – плотность жидкости;

C_L – удельная теплоемкость жидкости;

C_p – удельная теплоемкость пара при постоянном давлении;

S_g – площадь поверхности жидкости находящейся в контакте с землей;

Q_g, Q_a – тепловые потоки, подводимые к единице площади жидкости соответственно

от подстилающей поверхности и окружающего воздуха;

Q_r – суммарный поток солнечной радиации, теплового излучения атмосферы и излучения поверхности жидкости;

L – удельная теплота парообразования;

q' – масса жидкости, испаряющейся в единицу времени с единицы площади.

Из (1) видно, что изменение со временем внутренней энергии жидкости равно разности потоков энергии, подводимой к объему жидкости и теряемой ею при испарении и испускании теплового излучения.

2. ИСПАРЕНИЕ ПЕРЕГРЕТОЙ ЖИДКОСТИ

Сразу после разгерметизации резервуара, когда происходит быстрый выброс жидкости в обваловку, ее испарение осуществляется за счет собственного тепла. На данной стадии всеми потоками тепла в (1), подводимыми к жидкости в течение короткого времени, можно пренебречь. Тогда для полной массы пролитой жидкости вместо (1) получим следующее уравнение:

$$\frac{d(m_L C_L T)}{dt} = \frac{dm_L}{dt} (L + C_p T), \quad (2)$$

где $m_L = \rho_L S_a h$ – масса всего объема пролитой жидкости.

При условии, что $L \gg C_p T$ можно считать $C_p \approx C_L$. Тогда, вычисляя производную в (2), получим

$$m_L \frac{d(C_L T)}{dt} = \frac{dm_L}{dt} L.$$

Интегрируя последнее выражение в пределах от температуры окружающего воздуха T_a до температуры кипения T_b , найдем, что масса образовавшегося пара $m_G = m_{L,0} - m_L$ определяется следующим выражением [1]:

$$m_G = m_{L,0} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{C_L (T_a - T_b)}{L} \right] \right\}, \quad (3)$$

где $m_{L,0}$ – вся масса пролитой жидкости.

Одновременно с паром при кипении выбрасывается аэрозоль. Его масса полагается равной массе пара m_G или массе оставшейся жидкости m_L , когда $m_G > m_L$ [1].

Для большинства задач можно считать, что образовавшееся облако однородно по температуре, а ее величина T_v определяется следующим выражением:

$$T_v = \frac{1}{m_G} \int_0^{m_G} T dm_G = \frac{\left(T_a - \frac{L}{C_L} \right) - \exp \left[-\frac{C_L (T_a - T_b)}{L} \right] \left(T_b - \frac{L}{C_L} \right)}{1 - \exp \left[-\frac{C_L (T_a - T_b)}{L} \right]}.$$

Величину T_v можно использовать в качестве начального значения температуры облака в задаче о рассеянии залпового выброса пара.

3. ПОТОКИ ТЕПЛА К ОБЪЕМУ ЖИДКОСТИ

Тепловой поток от подстилающей поверхности определяется из решения уравнения теплопроводности для полубесконечной среды. Оно имеет вид [2]:

$$Q_g(t) = -\lambda \frac{dT}{dz} \Big|_{z=0} = \frac{\lambda (T_{-\infty} - T)}{\sqrt{a \pi t}}, \quad (4)$$

где ось z направлена вертикально вверх;

$T_{-\infty}$ – температура почвы на глубине $z = -\infty$;

λ – коэффициент теплопроводности почвы;

$a = \lambda / (\rho_g C_g)$ – коэффициент температуропроводности;

ρ_g – плотность почвы;

C_g – удельная теплоемкость почвы.

Формула (4) используется в предположении, что распределение температуры в почве по глубине z устанавливается быстрее изменения температуры жидкости.

Поток тепла из окружающего воздуха на поверхность пролитой жидкости согласно закону Ньютона-Рихмана пропорционален разности температур жидкости и атмосферы и определяется следующим уравнением [3]:

$$Q_a(t) = k_a (T_a - T),$$

где коэффициент теплоотдачи k_a определяется по эмпирическим формулам, полученным путем обработки результатов измерений методом анализа размерностей.

Обычно он выражается в виде соотношения между числами Нуссельта Nu , Рейнольдса Re и Прандтля Pr_a :

$$Nu = 0,037 \times Pr_a^{1/3} \times Re^{4/5};$$

здесь для турбулентного потока $Re > 5 \times 10^5$ и $Nu = k_a \cdot 2r_p / \lambda_a$, $Re = \rho_a u_{w,10} \cdot (2r_p) / \eta_a$,

$$Pr_a = \nu_a / D_a \approx 0,786,$$

где r_p – радиус свободной поверхности жидкости;

λ_a – коэффициент теплопроводности воздуха;

ρ_a – плотность воздуха;

$u_{w,10}$ – скорость ветра на высоте 10 м;

η_a – динамическая вязкость воздуха;

Pr_a – число Прандтля для воздуха;

ν_a – кинематическая вязкость воздуха;

D_a – коэффициент диффузии воздуха.

Радиационный поток Q_r состоит из потоков коротковолнового солнечного излучения Q_{SW} , длинноволнового излучения атмосферы¹ Q_{LW} и собственного излучения поверхности жидкости Q_L [4]:

$$Q_r = (1 - \alpha) Q_{SW} + Q_{LW} - Q_L.$$

Здесь α – альbedo поверхности жидкости. Значение α вычислялось по формуле для водной поверхности:

$$\alpha = \frac{0,05}{\sin h_{\odot} + 0,15},$$

где h_{\odot} – угловая высота Солнца над горизонтом.

Поток коротковолнового излучения Солнца на поверхности Земли можно определить с помощью формулы Кондратьева [5]:

$$Q_{SW} = \frac{Q_0^* \sin h_{\odot}}{1 + \varepsilon \tau / \sin h_{\odot}} (1 - fn),$$

где Q_0^* – солнечная постоянная;

ε – эмпирическая функция высоты Солнца, заданная таблично;

τ – оптическая толщина атмосферы для интегрального потока, принимаемая равной 0,105;

$f = 0,5607$ – эмпирический коэффициент;

n – облачность в долях единицы.

Угловая высота Солнца определяется следующим выражением:

$$\sin h_{\odot} = \sin \varphi \cdot \cos \delta + \cos \varphi \cdot \cos \delta \cdot \cos \theta,$$

где φ – широта местности;

¹ В атмосферной физике данное излучение называется встречным (back radiation).

δ – склонение Солнца;

$\theta = (\pi/12)(t_d - 12)$ – часовой угол, отсчитываемый от полудня;

t_d – суточное время, ч.

Длинноволновое излучение атмосферы является функцией температуры и влажности на высоте 2 м, а также облачности. Эта функция определяется соотношениями, полученными S.B. Idso [6]:

$$Q_{LW} = \varepsilon_a \sigma T_2^4 (1 + c_{lg} n^2);$$

$$\varepsilon_a = c_\varepsilon e_2^{1/7} \exp\left(\frac{350}{T_2}\right);$$

$$c_{lg} = 0,22;$$

$$c_\varepsilon = \begin{cases} 0,15, T_2 < 273,15; \\ 0,14, T_2 > 273,15, \end{cases}$$

где T_2 – температура воздуха на уровне 2 м;

e_2 – парциальное давление водяного пара на уровне 2 м, гПа;

σ – постоянная Стефана-Больцмана.

Собственное излучение поверхности жидкости задается известной формулой Стефана-Больцмана.

Скорость испарения не кипящей жидкости q' равняется произведению коэффициента переноса массы k_m и плотности пара ρ над ее поверхностью:

$$q' = k_m \rho = k_m \frac{p_v(T) \mu}{RT}, \quad (5)$$

где μ – молярная масса пара;

$p_v(T)$ – давление насыщенного пара, которое является известной функцией температуры жидкости T .

Выражение для коэффициента переноса массы k_m было получено на основе экспериментальных исследований. Оно имеет вид [7]:

$$k_m = C_{m\&m} \cdot u_{w,10}^{0,78} (2r_p)^{-0,11} \cdot Sc^{-0,67}, \quad (6)$$

где $C_{m\&m} = 0,004786 \text{ м}^{0,33} / \text{с}^{0,22}$;

$Sc = \nu_v / D_a$ – число Шмидта;

ν_v – коэффициент кинематической вязкости пара;

D_a – коэффициент диффузии пара в воздухе.

Отметим, что для газов и паров $Sc \approx 0,8$. Аналогичное соотношение для коэффициента переноса массы было приведено в работе [8].

4. ИСПАРЕНИЕ КИПАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ

На стадии кипения температура жидкости остается постоянной, а подвод тепла от внешних источников компенсирует потери энергии на испарение и излучение с поверхности.

Полагая равной нулю производную от температуры по времени в уравнении теплового баланса (1), для скорости испарения жидкости q' с единицы площади поверхности в момент времени t получим следующее выражение:

$$q'(t) = \frac{Q_g(t) \frac{S_g}{S_a} + Q_a + Q_r}{L}. \quad (7)$$

В уравнении (7) зависимость от времени $q'(t)$ полностью определяется тепловым потоком от подстилающей поверхности к объему жидкости.

Время, в течение которого происходит кипение жидкости t_b , находится из равенства скоростей испарения кипящей (7) и не кипящей (5) жидкостей на границе кипения. Из этого равенства с учетом (2) получаем:

$$\sqrt{t_b} = \frac{\lambda(T_{-\infty} - T_b) S_g}{L \sqrt{a\pi} S_a} \cdot \frac{k_m \frac{p_v(T_b) \mu}{RT_b} - \frac{Q_a + Q_r}{L}}{k_m \frac{p_v(T_b) \mu}{RT_b} - \frac{Q_a + Q_r}{L}}. \quad (8)$$

Масса испарившейся за это время жидкости равна интегралу по времени в пределах от 0 до t_b от потока пара с единицы поверхности (7), умноженному на площадь свободной поверхности:

$$m = \frac{2\lambda(T_{-\infty} - T_b)}{L} \sqrt{\frac{t_b}{a\pi}} S_g + \frac{Q_a + Q_r}{L} S_a t_b. \quad (9)$$

Как показывают расчеты, время кипения жидкости t_b (например, для хлора и аммиака) невелико. Но за это время поток тепла (4) от подстилающей поверхности уменьшается существенно, а масса испарившейся жидкости составляет относительно небольшую величину. Один из примеров расчета указанных характеристик будет приведен ниже.

5. ИСПАРЕНИЕ НЕ КИПАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ

В результате охлаждения прилегающих к жидкости слоев грунта поток тепла (4) от подстилающей поверхности к объему жидкости с течением времени уменьшается, и начиная с некоторого момента его станет недостаточно, чтобы поддерживать кипение. Температура жидкости начнет падать. Скорость уменьшения температуры и скорость испарения будут зависеть от уноса ветром пара с поверхности жидкости. При падении парциального давления пара ниже его равновесного значения, жидкость будет быстро испаряться, восстанавливая с высокой скоростью утраченное равновесие. И чем интенсивнее будет унос пара, тем быстрее будет происходить испарение жидкости. Количественно изменение со временем температуры и массы испаряющейся жидкости определяется путем численного интегрирования уравнения (1), учитывающего приток тепла от всех источников и сток энергии.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

В качестве примера рассмотрим испарение хлора, пролитого на поверхность бетона в результате аварии в трех различных случаях, произошедших 10 июля, 25 октября и 10 января при температуре окружающей среды 303,15 К, 283,15 К и 263,15 К соответственно. Первоначально хлор находился в жидком состоянии в закрытом резервуаре при высоком

давлении и температуре окружающей среды. Другие параметры задачи во всех случаях имели следующие значения: объем хлора – 1 м^3 , начальная масса хлора – 1427 кг , площадь обваловки – 20 м^2 , скорость ветра – 3 м/с , облачность – $0,5$ бала, подстилающая поверхность – тяжелый бетон с коэффициентом теплопроводности $1,3 \text{ Дж/(с}\cdot\text{м}\cdot\text{К)}$ и коэффициентом температуропроводности $5,9\cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. После разгерметизации и уменьшения давления жидкость оказывалась в перегретом состоянии и бурно вскипала. В результате этого часть ее практически мгновенно выбрасывалась в атмосферу в виде газа и аэрозоля. В проливе, в соответствии с указанными выше температурами воздуха в разные дни оказывалось $0,853$; $1,019$; $1,197$ т жидкости, а время кипения этих масс определялось по формуле (8) и составляло 140 ; $48,6$; $12,3$ с. После окончания кипения жидкости происходило ее испарение в не кипящем состоянии.

На рис. 1, 2 представлены рассчитанные для различных условий зависимости массы и температуры жидкости в проливе от времени. Расчет производился с начала кипения жидкости при постоянной температуре и описывал испарение в течение 1 ч, если жидкость не испарялась полностью раньше этого времени. Из рис. 2 видно, что время кипения жидкости мало и при выбранном масштабе прослеживается только для кривой 1.

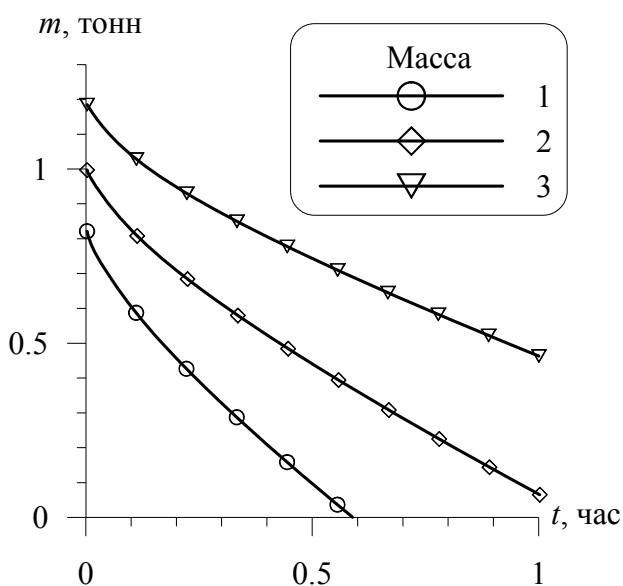


Рисунок 1 – Зависимость от времени массы испаряющейся в проливе жидкости при различных атмосферных условиях, наблюдаемых 10 июля (кривая 1), 25 октября (кривая 2) и 10 января (кривая 3)

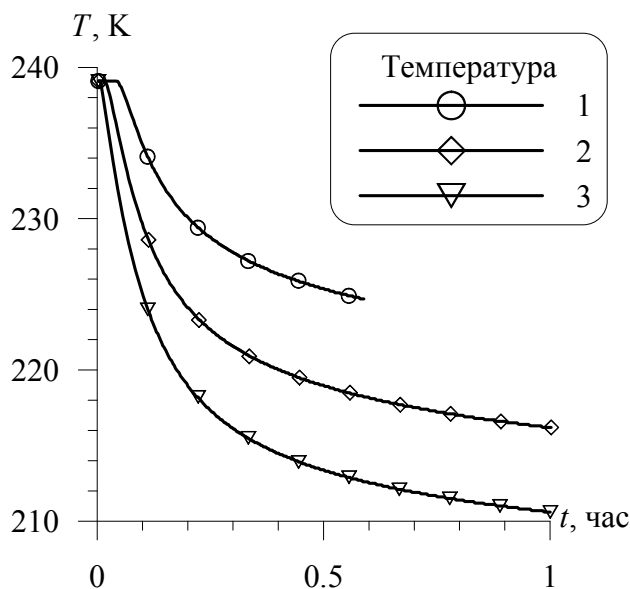


Рисунок 2 – Зависимость от времени температуры испаряющейся в проливе жидкости при различных атмосферных условиях, наблюдаемых 10 июля (кривая 1), 25 октября (кривая 2) и 10 января (кривая 3)

На рис. 3 продемонстрирован вклад различных источников тепла в процесс испарения жидкости. Для этого проведено сопоставление зависимости от времени потока тепла $Q_L = q'L$, затрачиваемого на испарение пролитой жидкости, с потоком тепла Q_g , подводимым к объему жидкости от подстилающей поверхности, а также с суммой потоков излучения Солнца, атмосферы и потока тепла из окружающего воздуха $Q_\Sigma = (1 - \alpha) Q_{sw} + Q_{LW} + Q_a$. Кривой 1 обозначен поток тепла, затраченного на испарение жидкости, кривой 2 – поток тепла от подстилающей поверхности, кривой 3 – сумма потоков излучения Солнца, атмосферы и потока тепла из окружающего воздуха. В качестве исходных параметров определены условия, относящиеся к 10 июля. Начальными точками на кривых 1, 2 выбраны значения функций при $t = 0,0056$ ч.

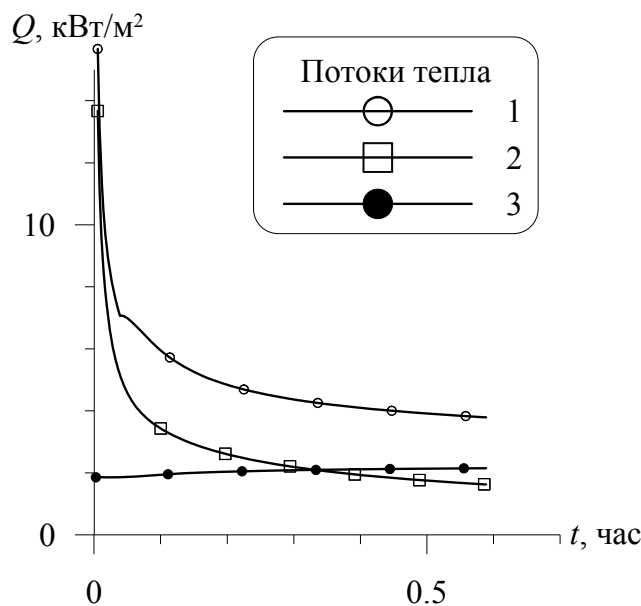


Рисунок 3 – Зависимость от времени потоков тепла, участвующих в испарении жидкости

На начальной стадии наибольший вклад в испарение жидкостей с низкой температурой кипения вносит поток тепла от подстилающей поверхности. С течением времени этот поток ослабевает, и его начинает превосходить суммарный поток от других источников.

На основе данной методики была разработана программа, которая позволяет редактировать входные данные, отображать на экране компьютера и сохранять в файле результаты расчета. Полученные значения параметров могут использоваться в качестве граничных условий для моделирования распространения паров жидкости в атмосфере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методические указания по оценке последствий аварийных выбросов опасных веществ (РД 03-26-2007): <http://www.complexdoc.ru/ntd/537889>
2. Тихонов, А.Н. Уравнения математической физики / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. М., 1966. – 724 с.
3. Methods for the calculation of physical effects (Yellow Book). – Netherlands : Ministerie van Verkeer en Waterstaat, 2005. – 870 p.
4. Степаненко, В.М. Численная модель процессов тепловлагообмена в системе водоем-почва и ее валидация / В.М. Степаненко // Вычислительные технологии. – 2004. – Т. 9, ч. 1. – С. 112–122.
5. Матвеев, Л.Т. Физика атмосферы / Л.Т. Матвеев. – СПб. : Гидрометеоиздат. 2000. – 778 с.
6. Idso, S.B. A set of equations for full spectrum and 8–14 m and 10.5–12.5 m thermal radiation from cloudless skies / S.B. Idso // Wat. Resour. Res.. –1981. – Vol. 17. – P. 295–304.
7. Kawamura, P.I. The Evaporation of volatile liquids / P.I. Kawamura, D. MacKay // J. of Hazardous Materials. – 1987. – Vol. 15. – P. 365–376.
8. Studer, D.W. Vaporization and Dispersion Modeling of Contained Refrigerated Liquid Spills / D.W. Studer, B.A. Cooper, L.C. Doelp // Plant/Operations Progress. – 1998. – Vol. 7, №. 2.