

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. И. РУБИНШТЕЙН

**О ДИНАМИКЕ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ, СЛЕДУЮЩИХ
ЗАКОНУ РАУЛЯ**

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 25 IX 1952)

Точная математическая теория испарения растворов требует решения двуслойной диффузионной краевой задачи, характер которой целиком определяется известными условиями Стефана:

$$c_i \Big|_{p \subset \Sigma} = c_{mi}; \quad - \frac{d\bar{n}}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{D_i}{\rho} \frac{\partial}{\partial n} c_i \Big|_{p \subset \Sigma}. \quad (I)$$

Здесь c_i — концентрация пара компонента i раствора; D_i — коэффициент диффузии его; ρ — плотность раствора в слое, примыкающем к поверхности испарения, и \bar{n} — нормаль к поверхности испарения Σ с положительным направлением в область, занятую паром.

В такой точной постановке задача об испарении принадлежит к числу труднейших задач математической физики, и потому почти никогда не трактуется. Обычно при анализе процесса испарения предполагают допустимость использования условия квази-стационарности. Это последнее условие сводится по существу к замене второго из условий Стефана «стационарным кинетическим уравнением»

$$- \frac{dn}{dt} \Big|_{p \subset \Sigma} = \sum_{i=1}^n \beta_i \frac{D_i}{\rho} (c_{mi} - c_i^\infty). \quad (II)$$

Здесь c_i^∞ означает концентрацию пара компонента i на расстоянии от поверхности испарения столь большом, что гидродинамические условия обтекания оказываются невозмущенными наличием испарения, и β_i — кинетический коэффициент.

В такой, квази-стационарной, трактовке может ставиться либо задача определения значений кинетических коэффициентов β_i , либо, наоборот, в предположении, что кинетические коэффициенты β_i заданы, задача определения количества испарившейся жидкости и состава раствора. К первому направлению принадлежит известная работа Л. С. Лейбензона ⁽¹⁾, в которой расчет кинетического коэффициента дан для монокомпонентной жидкой системы. Ко второму направлению примыкают известные работы А. В. Лыкова по теории сушки ⁽²⁾, в которых автор опять-таки рассмотрел лишь монокомпонентную жидкую фазу.

Насколько нам известно, вопрос о динамике испарения поликомпонентных растворов в математической литературе до сего времени не возбуждался.

В настоящей заметке рассмотрена динамика испарения простейшей поликомпонентной системы — именно смеси взаимно неограниченно растворимых жидкостей, подчиняющейся закону Рауля. Рассмотрение приведено в следующих предположениях:

1. Процесс испарения квази-стационарен.
2. Во все время течения процесса раствор пространственно однороден, что равносильно предположению наличия достаточно интенсивного перемешивания.
3. Испарение происходит из слоя раствора конечной глубины с плоской поверхностью испарения.
4. При смешении компонентов раствора имеет место аддитивность объемов.
5. Пар каждого из компонентов следует уравнению состояния идеального газа.
6. Процесс испарения изотермический; испарение происходит в атмосферу. Парциальное давление воздуха во все время течения процесса остается постоянным. Скорость ветра также постоянна. При этом допущение аддитивности объемов не является существенным.

В этих предположениях состав раствора и глубина его в функции времени рассчитываются совершенно элементарно и притом в весьма обозримой форме.

Итак, пусть дан гомогенный n -компонентный раствор, причем все его компоненты подчиняются закону Рауля. Пусть N_i , M_i и d_i — соответственно, молярная дробь, молярный вес и плотность компонента i в растворе; c_i — концентрация насыщенного пара компонента i над раствором и c_i^0 — концентрация насыщенного пара этого компонента над ним самим в жидкой фазе. Пусть, наконец, h — глубина испаряющегося слоя; m — масса столба раствора высоты h и единичного сечения; m_i — масса компонента i в этом столбе и d — плотность раствора; t — время; концентрацию пара компонента i на бесконечно большом расстоянии от поверхности испарения c_i^∞ примем равной нулю. Концентрации c_i и c_i^0 выражаем в единицах массы на единицу объема.

В силу предположения изотермичности процесса и постоянства парциального давления воздуха над раствором $c_i^0 = \text{const}$.

В силу предположения, что раствор подчиняется закону Рауля и пар каждого из компонентов ведет себя как идеальный газ, должны иметь

$$c_i(t) = c_i^0 N_i(t) \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (1)$$

В силу допущения квази-стационарности процесса испарения и условий $c_i^\infty = 0$ ($i = 1, 2, \dots, n$) скорость испарения каждого из компонентов следует кинетическому уравнению

$$-\frac{dm_i}{dt} = \beta_i c_i(t) \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (2)$$

Отметим, что в силу допущения квази-стационарности β_i не зависит от концентраций c_j ($j = 1, 2, \dots, n$).

Согласно Лейбензону ⁽¹⁾, можно принять в случае развитой турбулентности, что

$$\beta_i = 0,265 \frac{D_i}{L} \frac{(UL)^{0,6}}{(D_i/\nu)^{1/4}}. \quad (3)$$

Здесь D_i — коэффициент диффузии пара компонента i ; U — скорость ветра; L — длина поверхности испарения в направлении вектора скорости

ветра U и ν — кинетическая вязкость воздуха. В силу постоянства U $\beta_i = \text{const}$ ($i = 1, 2, \dots, n$).

Задача состоит в определении величин $N_i(t)$ и $h(t)$, исходя из условий (1), (2) и начальных заданий:

$$h|_{t=0} = h_0; \quad m_i|_{t=0} = m_{i0}. \quad (4)$$

Интегрируя (2) с учетом начальных условий (4) и закона Рауля (1), получим

$$m_i(t) = m_{i0} - \beta_i c_i^0 \int_0^t N_i(\tau) d\tau. \quad (5)$$

Из предположения об аддитивности объемов при образовании раствора следует, что

$$h(t) = \frac{m(t)}{d(t)} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i(t)}{d_i}. \quad (6)$$

Внося сюда m_i из (5), найдем

$$h(t) = h_0 - \sum_{i=1}^n \frac{\beta_i c_i^0}{d_i} \int_0^t N_i(\tau) d\tau \quad (7)$$

и, сверх того,

$$d(t) = \frac{m_0 - \sum_{i=1}^n \beta_i c_i^0 \int_0^t N_i(\tau) d\tau}{h_0 - \sum_{i=1}^n \frac{\beta_i c_i^0}{d_i} \int_0^t N_i(\tau) d\tau}; \quad (7')$$

здесь

$$m_0 = \sum_{i=1}^n m_{i0}.$$

Выразим теперь N_i через m_i . Очевидно, что

$$N_i(t) = \frac{m_i(t) / M_i}{\sum_{l=1}^n m_l(t) / M_l} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (8)$$

Внося сюда (5) и полагая

$$\frac{m_i(t)}{M_i} = \gamma_i - \alpha_i \int_0^t N_i(\tau) d\tau = x_i(t), \quad (9_1)$$

$$\gamma_i = x_i(0) = \frac{m_{i0}}{M_i}; \quad \alpha_i = \frac{\beta_i c_i^0}{M_i}, \quad (9_2)$$

получим

$$N_i(t) = \frac{x_i(t)}{\sum_{i=1}^n x_i(t)} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (9)$$

Дифференцируя (9₁) и внося результат в (9), получим

$$\frac{dx_1}{\alpha_1 x_1} = \frac{dx_2}{\alpha_2 x_2} = \dots = \frac{dx_n}{\alpha_n x_n} = - \frac{dt}{\sum_{i=1}^n x_i}. \quad (10)$$

Систему (10) надлежит проинтегрировать при начальных условиях (9₂).

Первые $n - 1$ уравнений дают

$$x_i = \gamma_i x^{\alpha_i / \alpha_n} \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (11)$$

где x — параметр.

Поскольку $x_i(t)$ в силу определения (9₁) равняется числу молей компонента i в столбе раствора единичного сечения и высотой $h(t)$, из (11) следует, что при испарении без дефлегмации раствор во все время течения процесса остается n -компонентным. Очевидно, что этот вывод справедлив лишь тогда, когда имеет место чистый процесс испарения, так что в любой момент времени температура раствора остается меньшей, чем температура его кипения.

Интегрируя последнее из уравнений (10) с учетом (11), получим

$$t = \sum_{i=1}^n \frac{\gamma_i}{\alpha_i} (1 - x^{\alpha_i / \alpha_n}). \quad (12)$$

Далее, внося (11) в (9), найдем

$$N_i = \frac{\gamma_i x^{\alpha_i / \alpha_n}}{\sum_{i=1}^n \gamma_i x^{\alpha_i / \alpha_n}}. \quad (13)$$

Наконец, исключая N_i из (7), (7') и (9₁), получим

$$h(t) = \sum_{i=1}^n \frac{m_{i0}}{d_i} x^{\alpha_i / \alpha_n};$$

$$d(t) = \frac{\sum_{i=1}^n m_{i0} x^{\alpha_i / \alpha_n}}{\sum_{i=1}^n \frac{m_{i0}}{d_i} x^{\alpha_i / \alpha_n}}. \quad (14)$$

Таким образом мы получили параметрическое представление всех искомых величин.

Заметим, что параметр x изменяется в интервале (1, 0), а время t — в интервале $(0, \sum_{i=1}^n \gamma_i / \alpha_i)$. Таким образом, весь раствор испарится к моменту $t = T = \sum_{i=1}^n \gamma_i / \alpha_i$.

Небезынтересно отметить, что хотя, как указано выше, раствор все время остается n -компонентным, в пределе, при $t \rightarrow T$, состав его определится равенствами

$$\lim_{t \rightarrow T} N_i = \begin{cases} 0, & \text{если } \frac{\alpha_i}{\alpha_n} > 1; \\ \frac{\gamma_i}{\sum_{i=1}^n \gamma_i}, & \text{если } \frac{\alpha_i}{\alpha_n} = 1. \end{cases}$$

Здесь в \sum^* удержаны лишь те слагаемые, для которых $\alpha_i / \alpha_n = 1$. При этом предположено, что компоненты перенумерованы так, что

$$\alpha_n = \min_{i=1, 2, \dots, n} \alpha_i.$$

Туркменский филиал ВНИИ
г. Небит-Даг

Поступило
18 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. С. Лейбензон, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., № 3 (1940).
² А. В. Лыков, Теплопроводность нестационарных процессов, 1948.