

## УДК 536.423.1

**Вербінська Г. М., Британ А. В., Карбовський В. Л., Клецонок Т. В.**

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
фізичний факультет, вул. Володимирська 64/13, Київ, 01601, Україна  
E-mail: a\_britan@ukr.net*

### **Випаровування спиртів та бінарних спиртових розчинів в дифузійному режимі**

*Представлені результати експериментальних досліджень швидкості випаровування підвишених крапель представників гомологічного ряду спиртів (пропанол-октанол) в інтервалі тисків 750 - 30 мм. рт. ст. в атмосфері азоту при значенні температури газозового середовища 20 °С. Показано що при тисках більших за 100 мм рт. ст. випаровування всіх досліджених речовин відбувається в дифузійному режимі. Запропоновано модель для перевірки ідеальності бінарного розчину. За використання запропонованої моделі здійснено розрахунки для випадку бінарного розчину пропанол-октанол різних початкових концентрацій. Показано, що на початковому етапі випаровування цей розчин може вважатися ідеальним.*

**Ключові слова:** випаровування, крапля, спирт, тиск.

Експериментальний та теоретичний розгляд процесів пов'язаних з випаровуванням має тривалу історію [1] однак і на сьогоднішній день продовжує лишатися задачею, яка має значний як фундаментальний так і прикладний інтерес [2]. Випаровування широко використовується в процесах очистки речовин, сушки матеріалів, розділення рідких сумішей, тощо. На швидкість випаровування крапель впливає цілий ряд факторів: температура та тиск оточуючого середовища, вологість атмосферного газу, оптичне опромінення, присутність домішок в атмосфері та ін. [2]. Актуальним напрямком в галузі досліджень випаровування рідин, який має як фундаментальну так і прикладну цінність є дослідження випаровування розчинів. Зокрема, значну актуальність має вивчення кінетики випаровування рідинних систем, які можуть слугувати основою для розробки біопалив на основі багатокомпонентних розчинів спиртів [3].

Найпростішою моделлю для опису процесу випаровування є запропонована Максвеллом, яка містить наступні наближення: крапля рідини і парогазова суміш навколо неї нерухомі, відсутній градієнт температури, віддалення пари від поверхні краплини в газове середовище відбувається шляхом дифузії (дифузійний режим випаровування). Швидкість випаровування в такому випадку визначається за формулою Максвелла [4]:

$$I_m = \frac{dm}{dt} = 4\pi Dr(C_0 - C_\infty), \quad (1)$$

яку зручно представити у вигляді

$$\frac{dS}{dt} = \frac{8\pi D(C_0 - C_\infty)}{\rho}. \quad (2)$$

Як було показано Фуксом [4], одержана Максвелом формула (1) не може в повній мірі описати процеси випаровування в реальних умовах. Тому виникає необхідність врахування поправок до формули Максвелла.

Процес випаровування краплини в природному режимі призводить до її охолодження. Температура краплини знижується до моменту встановлення квазістаціонарного режиму випаровування. Існування градієнту температури навколо краплини змушує взяти до уваги залежність коефіцієнта дифузії від температури для великих значень  $(T_\infty - T_0)$ , де  $T_\infty$  – температура фонового газу на великій відстані від краплини. Коефіцієнт дифузії в (1) вданому випадку має розраховуватися за формулою  $D = \sqrt{D_0 D_\infty}$ . Крім того існування градієнту температур навколо краплини, що випаровується в гравітаційному полі, призводить до виникнення гідродинамічного потоку від поверхні краплини, який прискорює її випаровування. Дане явище отримало назву вільної конвекції. Аналітичне врахування цього ефекту є складним, в зв'язку з цим для опису даного ефекту використовується теорія подібності. Фізичні властивості середовища, де відбувається дифузія, характеризують за допомогою критерію Шмідта  $Sc = \frac{\nu}{D}$  та критерію Грасгофа  $Gr = \frac{8gr^3 \Delta T}{\nu^2 T}$ . Тут  $\nu$  – кінетична в'язкість,  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $g$  – прискорення вільного падіння, та  $\Delta T$  – різниця температур, що викликає процес конвекції. Фреслінгом було запропоновано вираз для поправки на вільну конвекцію для випадку тепловіддачі металевій кулі, однак вираз використовується для аналізу експериментальних даних з випаровування (2):

$$Sh = 2 + 0.6Sc^{\frac{1}{3}}Gr^{\frac{1}{4}}. \quad (3)$$

Черчіллем [5] було запропоновано модифікований вираз для опису вільної конвекції (4):

$$Sh = 2 + \frac{0.59(Sc \cdot Gr)^{1/4}}{\left(1 + \left(\frac{0.47}{Sc}\right)^{9/16}\right)^{4/9}}. \quad (4)$$

Іншим важливим ефектом є стефанівський потік: поблизу поверхні краплі, що випаровується, повинен існувати гідродинамічний потік фонового газу, направлений від поверхні. Цю поправку можна записати у вигляді:

$$St = \ln\left(\frac{P - P_0}{P - P_\infty}\right). \quad (6)$$

де  $P$  – повний тиск середовища,  $P_0$  – тиск на поверхні краплі, що випаровується,  $P_\infty$  – тиск пари на нескінченній відстані від краплини  $\rho \rightarrow \infty$ .

Відповідно, модифікована з урахуванням вищенаведених поправок формула Масвелла має наступний вигляд:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{8\pi\sqrt{D_0 D_\infty} (C_0 - C_\infty)}{\rho} \cdot \ln\left(\frac{P - P_0}{P - P_\infty}\right) \cdot Sh \quad (7)$$

Однак для, для тисків менших за атмосферний може виникнути відхилення від формули Максвелла, обумовлене існуванням макроскопічного стрибку концентрації фоновому газу та появою так званого  $\Delta$ -шару навколо краплини. Фуксом було отримано вираз для поправки до формули Максвелла на стрибок концентрації (поправка Фукса) [4]. Отримана поправка для випадку коли радіус краплини є значно більшим від розмірів  $\Delta$ -шару має вигляд :

$$I_m = \frac{I_0}{\frac{D}{r u \alpha} + 1}, \quad (8)$$

де  $I_0$  – масовий потік, розрахований за формулою Максвелла,  $r$  – радіус краплі,  $u = v/4$  – четверта частина середньої теплової швидкості молекул пари,

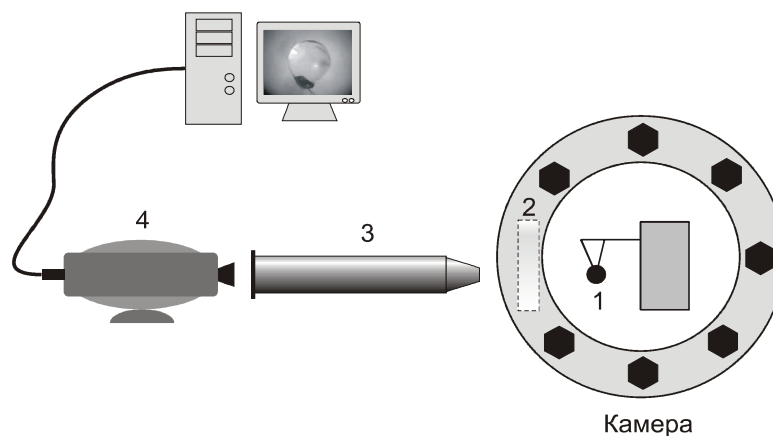
$v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ . Критерієм, який використовується для розрізнення режимів випаро-

вування є число Кнудсена  $Kn = \lambda/r$ . Однак, як показано в [6, 7], значення критерію, при якому виникає відхилення від дифузійного режиму, може суттєво залежати від коефіцієнту випаровування речовини краплини.

Використання виразу (7) дозволяє провести розрахунки швидкості випаровування краплини рідини в наближенні дифузійного режиму випаровування. Отже розходження між експериментальним значеннями  $dS/dt$  та розрахованими за використанням (7) свідчить про виникнення  $\Delta$  шару та зміну дифузійного режиму випаровування на перехідний.

**Визначення швидкості випаровування крапель рідин при тисках газового середовища, відмінних від атмосферного.** Для дослідження швидкості випаровування крапель використовувалась установка, схема якої наведена на рис. 1

Камера 2, в якій проводиться дослідження випаровування підвішених краплин 1 має вигляд горизонтально розташованого циліндра об'ємом 20 л з подвійними стінками між, якими пропускається термостатуюча рідина. Термостат підтримує температуру в камері з точністю  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  в діапазоні  $5^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}$ . Температура в камері контролюється за допомогою температурного датчика. В



**Рис. 1.** Схема експериментальної установки для вимірювання швидкості випаровування крапель рідин

якості датчика використовується р-n перехід безкорпусного транзистору. Це дозволило значно зменшити інерційність системи контролю температури. Електронна система дозволяє вимірювати температуру з точністю  $\pm 0.03^\circ \text{C}$ . Другий подібний датчик контролює температуру краплі. Для кращого контакту з рідиною датчик також використовується в якості підвісу для краплі. Використання р-n переходу безкорпусного транзистору одночасно в якості підвісу і датчика температури дозволило значно зменшити теплопровідність через підвіс і максимально наблизитись до умов випаровування вільної краплини.

Для вимірювання випаровування крапель в широкому діапазоні тисків (від нормального до 3-5 мм рт. ст.) до камери підключений спеціальний вакуумний прилад, що дозволяє отримувати в камері низькі тиски. Тиск в камері вимірюється ртутним U- образним манометром і контролюється електронним приладом. Висока герметичність камери дозволяє проводити вимірювання при сталому тиску протягом великого проміжку часу.

В торцевій поверхні камери герметично вмонтовані скляні вікна, що дозволяють освітлювати камеру і спостерігати за процесом випаровування.

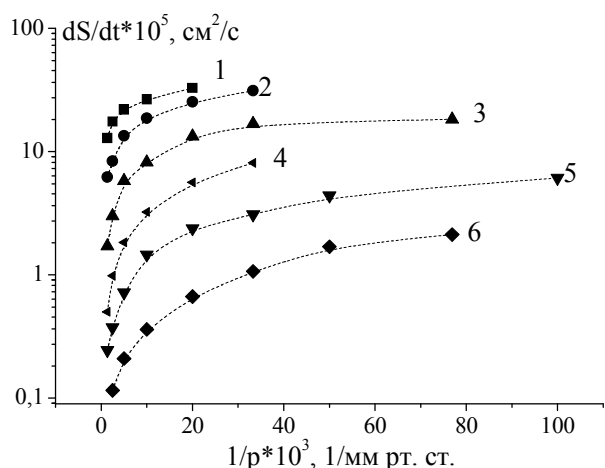
За допомогою відеокамери 4 із розробленою оптичною системою 3, розташованої за межами термостатованого об'єму (рис. 1), підвішена крапля фотографується з певним заданим інтервалом часу. Для якісних вимірювань потрібно встановити такий режим освітлювання, щоб мати чіткий темний край краплі на світлому фоні. Поруч із краплею розміщується провід каліброваної товщини, що дозволяє контролювати масштаб знімку. Зображення краплі записуються автоматично через вибрані інтервали часу, час реєстрації зображень визначається за часом створення файлу.

Представлена експериментальна установка дозволяє провадити дослідження процесів випаровування крапель рідин, при тисках менших від атмосферного, а отже як в дифузійному так і перехідному процесах випаровування. Більш детально методика проведення експериментів наведена в [8].

**Експериментальні результати.** При проведенні досліджень за допомогою установки для дослідження випаровування краплин було проведено ряд експериментів з випаровування підвішених краплин спиртів у діапазоні тисків від атмосферного до 30 мм рт. ст., за значення температури фонового газу  $20^\circ \text{C}$ , та початковим діаметром краплин  $d_0 \approx 2.2 \text{ мм}$ .

Швидкість випаровування крапель етилового спирту становить за атмосферного тиску  $18 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  та зростає зі зменшенням тиску оточуючого середовища. Це не дозволяє провести експерименти з випаровування етанолу при тисках менших за атмосферний. Тому досліди з випаровування для різних значень тиску оточуючого газу були проведені для діапазону спиртів: пропанол-октанол. Залежності площі краплин від часу за сталого тиску для всіх спиртів, як індивідуальних рідин є лінійними, а це означає, що їх можна використовувати для визначення швидкості випаровування крапель спиртів.

Експериментальні результати показують, що температури краплини та газового середовища впродовж досліду практично не змінюються. Таким чином,



**Рис. 2.** Залежності швидкостей випаровування спиртів від тиску, представлені в оберненому масштабі: 1 – пропанол, 2 – бутанол, 3 – пентанол, 4 – гексанол, 5 – гептанол, 6 – октанол

є можливим зробити висновок, що процес випаровування за сталого тиску відбувається у квазістатичному режимі. Для порівняння кінетики випаровування досліджуваного ряду спиртів залежності швидкостей випаровування досліджених спиртів при їх випаровуванні в атмосфері азоту від тиску в оберненому масштабі, наведені в на рис. 2.

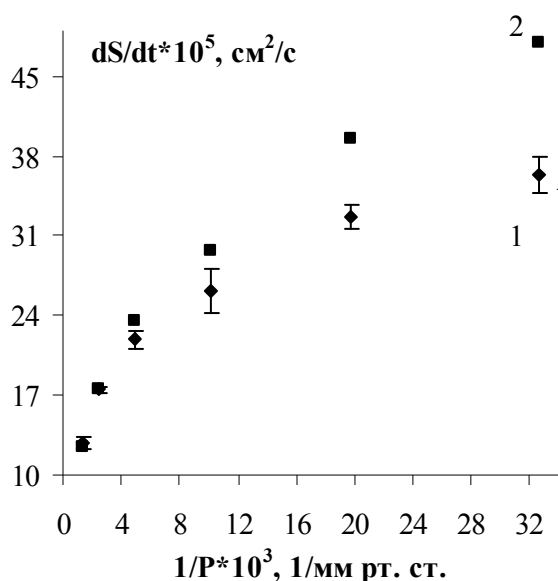
З представлених на рис. 2 залежностей видно, що зі збільшенням молярної маси спирту швидкість випаровування спирту зменшується за сталого значення тиску оточуючого середовища. Аналіз наведених графіків показує, що швидкості ви-

паровування представників гомологічного ряду спиртів за одного того самого значення тиску та температури газового середовища відрізняються на порядок.

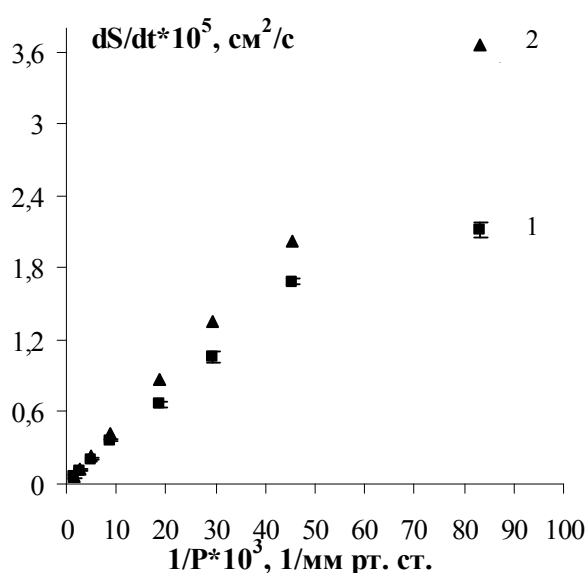
При проведенні розрахунків з моделювання випаровування розчинів зазвичай використовується припущення про те, що випаровування відбувається в дифузійному режимі. Однак у випадку коли коефіцієнт випаровування є набагато меншим за одиницю то відхилення від дифузійного режиму може мати місце коли критерій Кнудсена є набагато меншим за одиницю. Для випадку коли швидкості випаровування компонент розчину значно відрізняються необхідно визначити чи буде для них виконуватися наближення дифузійного режиму випаровування.

На рис. 3 та 4 представлені залежності швидкостей випаровування представників гомологічного ряду спиртів – пропанолу та октанолу одержані з експерименту - 1 та розраховані - 2 за використання виразу (7). Аналіз одержаних залежностей показує, що відхилення від дифузійного режиму випаровування для пропанолу та октанолу стає значним при значенні тиску газової суміші 100 мм рт ст. Отже, при тисках більших за 100 мм рт ст навколо краплини спирту, що випаровується, відсутній  $\Delta$ -шар. Таким чином застосування рівнянь тепломасопереносу для опису процесу випаровування є виправданим. Проведені розрахунки для інших спиртів показують, що така сама ситуація має місце для всього переліку спиртів від пропанолу до октанолу.

Залежності площі поверхні краплини від часу  $S(t)$  для індивідуальних спиртів є лінійними, що дозволяє за кутом нахилу визначити швидкість випаровування даних речовин. Залежності  $S(t)$  для розчинів носять нелінійний характер, оскільки швидкості випаровування компонент суміші суттєво відрізняються. На рис. 5 представлені часові залежності площі поверхні крапель пропанолу (1) та розчинів пропанол-октанол з початковими концентраціями пропанолу в краплині: 2 – 75%, 3 – 50%, 4 – 25% мольних відсотків відповідно при



**Рис. 3.** Залежність швидкості випаровування краплини пропанолу в атмосфері азоту від тиску при  $T_0=20^\circ\text{C}$ :  
1 – експериментальна, 2 – розрахована за формулою Максвелла без урахування поправки на стрибок концентрації



**Рис.4.** Залежність швидкості випаровування краплини октанолу атмосфері азоту від тиску при  $T_0=20^\circ\text{C}$ :  
1 – експериментальна, 2 – розрахована за формулою Максвелла без урахування поправки на стрибок концентрації

випаровуванні в атмосфері азоту за значення тиску 740 мм рт ст та температури середовища 20 С

З графіків представлених на рис. 5 видно, що більш інтенсивно випаровується компонента з меншою молекулярною масою. Для великих значень часу кут нахилу  $S(t)$  для всіх наведених графіків для розчинів з різними початковими концентраціями та октанолу співпадає, що означає, що починаючи з певного моменту часу залишається лише одна компонента розчину, а саме октанол.

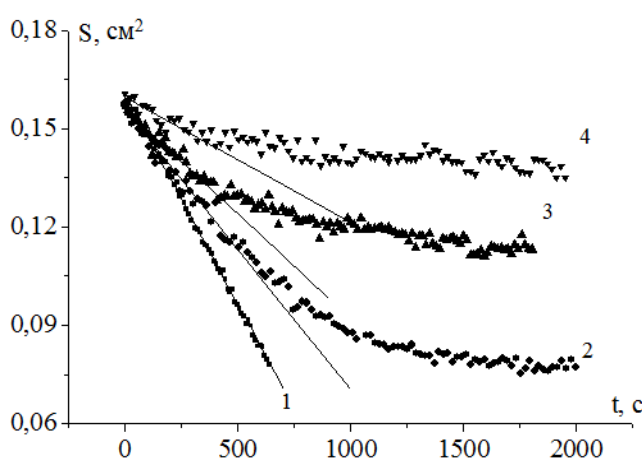
На початку процесу випаровування загальна швидкість випаровування та, відповідно, температура краплини визначається випаровуванням пропанолу, спирту, який має більше значення швидкості випаровування та нижче значення квазістаціонарної температури краплини. На другому етапі загальна швидкість випаровування та температура краплини починає визначатися характеристиками октанолу.

Для випадку коли розчин, що випаровується є ідеальним, для тиску насиченої пари  $P_i$  одного з компонентів виконується закон Рауля [9]:

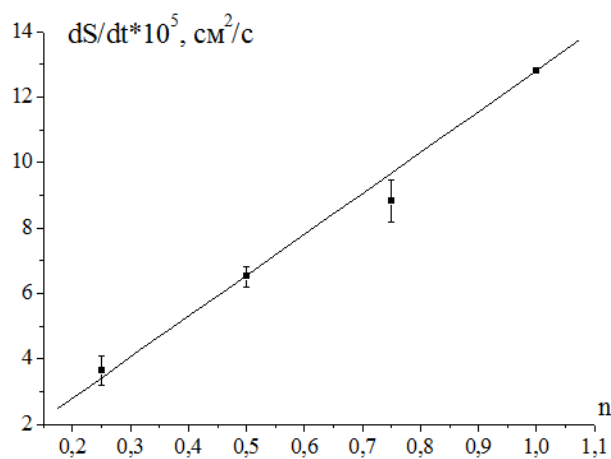
$$P_i = P_{0i} \cdot n_i. \quad (9)$$

де  $P_{0i}$  – тиск насиченої пари чистого і-го компоненту розчину,  $n_i$  – молярна доля і-го компоненту.

Для випадку, коли швидкості випаровування компонент розчину значно відрізняються, на початковому етапі випаровування кількість другого компоненту розчину в краплині залишається майже сталою, а швидкість зміни площі поверхні зумовлюється випаровуванням більш легкої компоненти. Отже, можна



**Рис. 5.** Часові залежності площі поверхні крапель пропанолу (1) та розчинів пропанол-октанол з початковими концентраціями пропанолу в краплині: 2 – 75%, 3 – 50%, 4 – 25% мольних відсотків при випаровуванні в атмосфері азоту за значення тиску 740 мм рт. ст. та температури середовища 20 °С



**Рис. 6.** Залежність швидкості випаровування розчину пропанол – октанол від початкової молярної концентрації пропанолу на першому етапі процесу випаровування

зробити висновок, що коли розчин є ідеальним, це призводить до того, що асимптота проведена до графіка залежності площі поверхні від часу на початковому етапі випаровування має кут нахилу пропорційний початковій молярній концентрації більш легкої компоненти розчину та може бути розрахований за використанням виразу (10):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dt_{01}} \cdot n_1, \quad (10)$$

де  $\frac{dS}{dt_1}$  – швидкість випаровування розчину на початковому етапі,  $\frac{dS}{dt_{01}}$  – швидкість випаровування чистої 1-компоненти розчину,  $n_1$  – початкова молярна концентрація 1-ї компоненти розчину.

На рис. 6 наведена залежність кута нахилу, одержаних на основі аналізу експериментальних даних таких асимптот для розчинів пропанол–октанол різної початкової концентрації.

З наведеної на рис.6 залежності видно, що швидкість випаровування розчину пропанол-октанол на першому етапі дійсно може бути апроксимована лінійною функцією, що свідчить про те, що даний розчин на початковому етапі випаровування є ідеальним.

**Висновки.** Експериментально досліджено випаровування представників гомологічного ряду спиртів (пропанол – октанол) в інтервалі тисків газового середовища 740-30 мм рт.ст. Показано, що для всіх досліджених спиртів дифузійний режим випаровування має місце для значень тиску газового середовища більших за 100 мм рт. ст.

Запропоновано модель для перевірки ідеальності бінарного розчину за використанням експериментальних даних з кінетики випаровування на початковому етапі випаровування краплини..

Одержана модель використана для випадку розчину пропанол-октанол різних початкових концентрацій. Показано, що даний розчин може розглядатися як ідеальний.

### Література:

1. *Maxwell J. C.* Diffusion // The Scientific Papers of James Clerk Maxwell; ed. By W.D. Niven. – The University Press, Cambridge. – 1970. – V.2.
2. *Sazhin S. S.*, Droplets and Sprays. – Berlin: Springer, 2014. – 345 p.
3. *Sazhin, S. S., Qubeissi Al., Kolodnytska M., R., Elwardany A. E., Nasiri R., Heikal M. R.* Modelling of biodiesel fuel droplet heating and evaporation // Fuel. – 2018. – V. 4, I. 115. – P. 559-572.
4. *Фукс Н. А.* Испарение и рост капель в газообразной среде.– М.: Изд-во АН СССР, 1954. – 92 с.
5. *Churchill S.W.* Free Convection around Immersed Bodies // Heat Exchanger Design Handbook – Hemisphere Publishing, New York, 1983.
6. *Fukuta N, Walter L. A.* Kinetics of Hydrometeor Growth from Vapor-Spherical Model // J. Atmos. Sci. – 1970. – V. 27, I. 8. – P. 1160-1172.
7. *Davis E. J.* Transport phenomena with single aerosol particles // Aerosol Science and Technology – 1982. – Vol. 2, № 2. – P. 121-144.
8. *Вербінська Г. М., Британ А. В., Карбовський В. Л., Клецонок Т. В.* Випаровування крапель води та нітробензолу під дією ультрафіолетового опромінення // Фізика аеродисперсних систем. – 2010. – № 47.– С. 49–58.
9. *Шахпаронов М. И.* Введение в молекулярную теорию растворов. – М.: ГИТТЛ, 1956. – 507 с.

***Вербинская Г. М., Британ А. В., Карбовский В. Л., Клецонок Т. В.***

### **Испарение спиртов и бинарных спиртовых растворов в диффузионном режиме**

#### АННОТАЦИЯ

*Представлены результаты экспериментальных исследований скоростей испарения подвешенных капель представителей гомологического ряда спиртов (пропанол-октанол) в интервале давлений 750 - 30 мм. рт. ст. в атмосфере азота при значении температуры газовой среды 20 °С. Показано что при давлениях больших 100 мм рт ст. испарение всех исследованных веществ происходит в диффузионном режиме. Предложена модель для проверки идеальности бинарного раствора. Осуществлены расчеты с использованием данной модели для случая бинарного в раствора пропанол-октанол различных начальных концентраций. Показано, что данный раствор на первом этапе испарения может рассматриваться как идеальный.*

**Ключевые слова:** испарение, капля, спирт, давление.



*Verbinska G. M., Brytan A. V., Karbovskiy V. L., Kleshchonok T. V.*

## **Evaporation of alcohols and binary alcohol solutions in the diffusion regime**

### SUMMARY

*The paper represents the results of the experimental investigation of evaporation rate of alcohols homologous series substances ( propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol , octanol) for the range of environment gas pressure value's 750 - 30 mm Hg in the atmosphere of dry nitrogen and the temperature of the mixture 20 °C. Experimental evaporation rate's values were calculated from droplet's size dependence on time, which was obtained by processing droplet's images. These images were received by using special camera, recording droplet in certain time interval. The droplets were hanged in working chamber at special suspension (chip transistor) allowing also to measure droplet's temperature with accuracy about 0,04° C. The experimental dependence of the rate of evaporation on pressure was analyzed by using the Fuchs theory of evaporation. It has been shown that the deviation from the diffusion regime of evaporation becomes significant for the pressure less than 100 mmHg for all investigated alcohols. Also the model was proposed for checking whether binary solution is ideal by using experimental data from the kinetics of evaporation at the initial stage of evaporation of the droplet. According this model if the solution is ideal and evaporation rates of pure solution components' are very obvious, the evaporation rate of solution at the initial stage is proportional to the initial molar concentration of the solution component which has a higher value of saturated vapor pressure. This model was examined for the case of propanol-octanol solution of various initial concentrations (75, 50 and 25 molar percent). It was calculated experimental evaporation rates of these solutions at the initial stage of evaporation. It was observed they are proportional to initial molar concentration of propanol. Thus, it can be made a conclusion that at the initial stage of evaporation this solution is ideal.*

**Key words:** *evaporation, drop, alcohol, pressure.*