

О.В. КОРОБКО, А.В. БРИТАН, Г.М. ВЕРБІНСЬКА, Д.А. ГАВРЮШЕНКО
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Академіка Глушкова, Київ 401133; e-mail: oksana2208@i.ua)

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОПРОМІНЕННЯ НА ПРОЦЕС ВИПАРОВУВАННЯ ПІДВІШЕНИХ КРАПЛІН СПИРТІВ

УДК 536

*Досліджено вплив ультрафіолетового випромінювання з довжиною хвилі 390 нм на процес випаровування краплін ряду спиртів (а саме, *n*-пропанолу, *n*-бутанолу, *n*-пентанолу, *n*-гептанолу, *n*-октанолу та *n*-деканолу) для тисків 10, 30, 50, 100 та 200 мм рт. ст. в атмосфері сухого азоту, обчислено значення швидкості випаровування спиртів під опроміненням та за його відсутності. Виявлено значне зростання швидкості випаровування під дією малопотужного випромінювання для краплін вищих спиртів, починаючи з *n*-пентанолу, причому ці процеси не пов'язані з нагріванням краплін. Одержані результати проаналізовано на основі порівняння з експериментальними даними по розсіянню повільних нейтронів спиртами.*

Ключові слова: випаровування спиртів, опромінення, метод підвішеної краплини, розсіяння нейтронів.

1. Вступ

Важливим напрямком досліджень сьогодення є вивчення впливу опромінення на термодинамічну поведінку конденсованих середовищ, зокрема, на процеси випаровування, за допомогою яких з рідчину виготовляються медичні препарати, ліки та сухі продукти харчування.

Існують як теоретичні, так і експериментальні роботи, присвячені даній проблемі [1–3], але механізм впливу опромінення на процеси, що відбуваються в рідинах та рідинних системах, не є до кінця з'ясованим, що потребує проведення подальших досліджень.

Метою даної роботи є дослідження впливу ультрафіолетового опромінення на швидкість випаровування краплін спиртів в атмосфері фонового газу (сухого азоту) для тисків 10, 30, 50, 100 та 200 мм рт. ст.

Досліджувані речовини (*n*-пропанол, *n*-бутанол, *n*-пентанол, *n*-гептанол, *n*-октанол та *n*-деканол)

утворюють гомологічний ряд спиртів. Актуальність дослідження спиртів пояснюється різноманітністю області їх застосування: використання в ролі палива, виробництво синтетичних миючих засобів, розчинників, парфумерії та косметики, застосування в харчовій і фармацевтичній промисловості тощо [4]. Крім того, в науковій літературі, в основному, представлені теоретичні та експериментальні дослідження властивостей низьких спиртів, структурні та динамічні характеристики високих спиртів вивчені недостатньо [5]. Тому, на наш погляд, доцільно було дослідити поведінку гомологічного ряду спиртів під час випаровування, оскільки з додаванням CН_2 групи змінюється структура досліджуваних речовин, їх спектр поглинання та коефіцієнт дифузії молекул спирту, що може вплинути на зміну швидкості випаровування спиртів під впливом опромінення.

2. Експериментальна частина

Виміри проводились в герметичній камері з термостатом, всередині якої краплина одного з досліджуваних спиртів підвішувалась на спеціаль-

© О.В. КОРОБКО, А.В. БРИТАН, Г.М. ВЕРБІНСЬКА,
Д.А. ГАВРЮШЕНКО, 2015

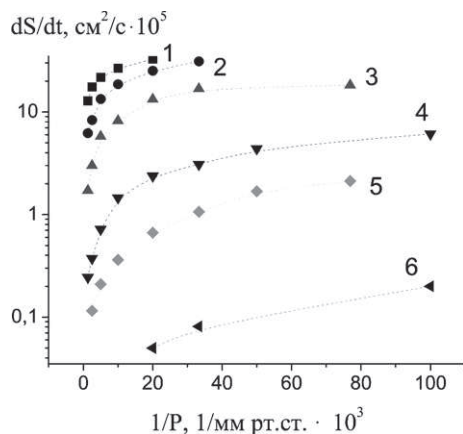


Рис. 1. Залежності швидкості випаровування спиртів від тиску, представленого в обернених одиницях: 1 – *n*-пропанол, 2 – *n*-бутанол, 3 – *n*-пентанол, 4 – *n*-гептанол, 5 – *n*-октанол, 6 – *n*-деканол

ний підвіс (*p*–*n*-перехід безкорпусного транзистора), який виконував одночасно роль температурного датчика з похибкою вимірювання температури краплини 0,03 К в діапазоні 278–313 К. В робочій камері підтримувались необхідні значення тиску та температури оточуючого газу (азоту). На відстані 2,5 см від краплі було встановлено лазерний світлодіод потужністю 0,1 Вт, що генерує світло з довжиною хвилі 390 нм, який слугував джерелом опромінення. Таким чином, опромінювались і крапля, і оточуюче парогазове середовище. В процесі випаровування краплина разом з масштабною лінійкою фотографувались за допомогою встановленої web-камери через рівні проміжки часу. Фотографії автоматично реєструвалися на комп'ютері, після чого методом графічного інтегрування визначалась площа поверхні краплі в кожний момент часу, а далі із залежності площі краплини *S* від часу *t* в процесі випаровування визначалась швидкість випаровування краплі $\frac{dS}{dt}$ [6].

Детально інформацію про методику виконання експерименту та схему експериментальної установки наведено в роботі [7].

В роботі [1] представлено результати експериментального дослідження впливу оптичного опромінення різної довжини хвилі (390 нм, 565 нм, 625 нм) на швидкість випаровування крапель деяких рідин в атмосфері сухого азоту в широкому діапазоні тисків. Виявлено суттєве зростання швидкості випаровування крапель води (до 25%),

нітробензолу (до 40%) та йодбензолу (до 60%) під впливом опромінення при незмінній температурі краплини під час випаровування. Зазначається також, що найбільший вплив опромінення на зміну швидкості випаровування речовин бензольного ряду спостерігається за значень тисків, набагато менших за атмосферний. До того ж, найбільший ефект спостерігався при опроміненні довжиною хвилі 390 нм. Тому, на основі даних, представлених у вищезгаданій роботі, для вивчення впливу опромінення на процес випаровування краплин спиртів було вибрано значення тисків 10, 30, 50, 100 та 200 мм рт. ст. та проведено дослідження саме при опроміненні ультрафіолетовим випромінюванням довжиною хвилі 390 нм.

3. Результати

На першому етапі за допомогою установки для дослідження випаровування краплин було проведено ряд експериментів по випаровуванню підвішених краплин спиртів у широкому діапазоні тиску від атмосферного до 10 мм рт. ст. без опромінення. Швидкість випаровування крапель етилового та метилового спиртів надто висока навіть за атмосферного тиску і надалі зростає зі зменшенням тиску оточуючого середовища. Даний факт не дозволяв нам зробити необхідну кількість фотографій під час випаровування краплини для надійної обробки експериментальних даних. Тому досліді з випаровування для різних значень тиску оточуючого газу були проведені нами лише для *n*-пропанолу, *n*-бутанолу, *n*-пентанолу, *n*-гептанолу, *n*-октанолу та *n*-деканолу.

Залежності площі краплини від часу за сталого тиску для всіх спиртів є лінійними, а це означає, що похідну $\frac{dS}{dt}$ можна використовувати для визначення швидкості випаровування крапель спиртів. Варто звернути увагу на те, що температури краплини та газового середовища впродовж досліді практично не змінюються і випаровування за сталого тиску відбувається у квазістатичному режимі. Для порівняння кінетики випаровування досліджуваного ряду спиртів залежності швидкості випаровування від оберненого тиску для деяких з них наведені в одній системі координат на рис. 1. Як видно, зі збільшенням молярної маси спирту швидкість випаровування спирту зменшується за сталого значення тиску оточуючого середовища.

Подібна картина спостерігається у всьому діапазоні тисків, за яких проводились дослідження.

Зі зниженням тиску все помітнішим стає ефект охолодження краплин спиртів, наприклад, температура краплин *n*-бутанолу зменшується від 453 К до 303 К в межах зміни тиску від атмосферного до 30 мм. рт. ст. Крім того, температури краплин під час їх випаровування суттєво зростають при переході від нижчих спиртів до вищих (рис. 2).

Для дослідження впливу опромінення на швидкість випаровування спиртів було використано малопотужний світлодіод ($P = 0,1$ Вт), що дає опромінення з довжиною хвилі $\lambda = 390$ нм. На рис. 3 наведено графік залежності швидкості випаровування $\frac{dS}{dt}$ низькомолекулярного спирту (*n*-бутанолу) для двох режимів: темного (без опромінення) та з наявністю опромінення від величини оберненого тиску за температури оточуючого газу 293 К.

З аналізу наведених на рис. 3 даних видно, що швидкість випаровування крапель *n*-бутанолу за опроміненням та його відсутності не змінюється в межах похибки експерименту. Невеликі відмінності в швидкості випаровування з опроміненням в порівнянні з темновим режимом пояснюються незначним нагріванням краплин *n*-бутанолу (в межах 3–4 К) за рахунок опромінення та власне похибкою експерименту. Така сама ситуація спостерігається для інших низькомолекулярних спиртів (*n*-пропанол, *n*-бутанол, ізоаміловий спирт). Зміну швидкості випаровування під впливом опромінення для зазначених спиртів не виявлено.

Аналогічні залежності були отримані й для інших представників ряду спиртів. У досліджах з *n*-пентанолом за тиску 100 мм рт. ст. спостерігалось збільшення швидкості випаровування під впливом опромінення на 31%. Менш значна відмінність (8%) спостерігається за значення тиску 50 мм рт. ст. Також зростання швидкості випаровування під впливом опромінення спостерігається й для решти високомолекулярних спиртів, в той час як для низькомолекулярних спиртів таких змін не відбувається. Найбільший вплив опромінення був зафіксований для деканолу (рис. 4), який за тиску 50 мм рт. ст. показав збільшення швидкості випаровування при опроміненні на 85%.

В табл. 1 наведено відносну зміну швидкості випаровування під дією опромінення $\frac{\Delta V}{V}$ ($\Delta V = V_{hv} - V$) у відсотках для всіх досліджува-

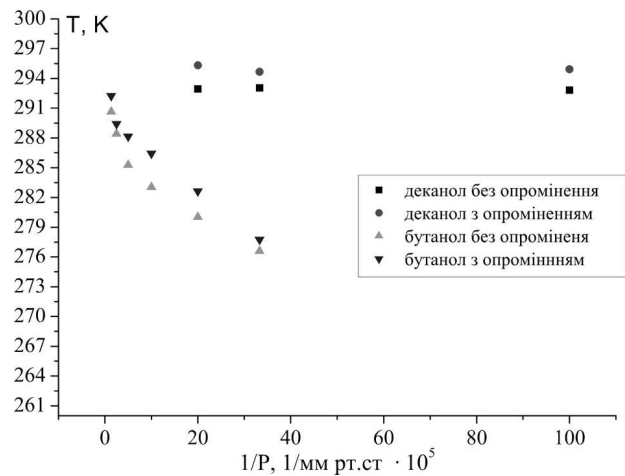


Рис. 2. Залежність температури краплин бутанолу та деканолу від тиску, представленого в обернених одиницях для двох режимів: з та без опромінення

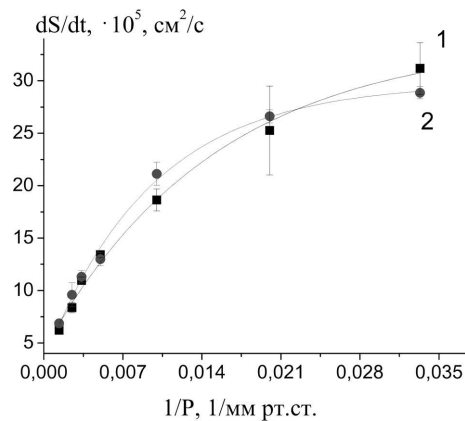


Рис. 3. Залежності швидкості випаровування *n*-бутанолу в сухому азоті для двох режимів: 1 – в темновому режимі, 2 – при опроміненні довжиною хвилі 390 нм від величини тиску, представленого в обернених одиницях

них спиртів за різних значень тиску. Як видно з табл. 1, спостерігається значне збільшення швидкості випаровування краплин спиртів при опроміненні джерелом з довжиною хвилі 390 нм у порівнянні з темновим режимом.

4. Аналіз отриманих результатів

Як впливає з результатів експерименту, вплив опромінення на швидкість випаровування краплин спирту стає помітним для представників ряду спиртів, починаючи з пентанолу, в той час як для низькомолекулярних спиртів таких змін не відбу-

Таблиця 1. Відсоткове збільшення швидкості випаровування спиртів при опроміненні за різних значень тисків

Спирт	10 мм рт. ст.	30 мм рт. ст.	50 мм рт. ст.	100 мм рт. ст.	200 мм рт. ст.
Пропанол, %		1	2	3	3
Бутанол, %		1	5	13	3
Пентанол, %		4	8	31	4
Гептанол, %	12	27	37	56	17
Октанол, %	27	24	35	45	48
Деканол, %	62	58	85		

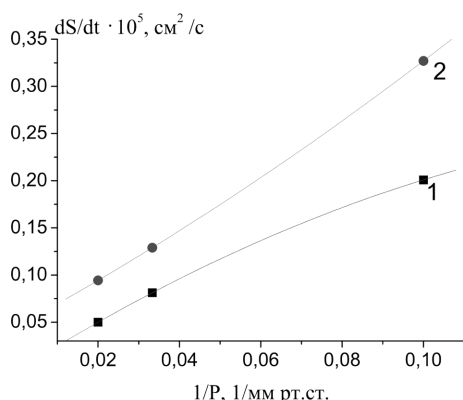


Рис. 4. Залежності швидкості випаровування *n*-деканолу в сухому азоті для двох режимів: 1 – в темновому режимі, 2 – при опроміненні довжиною хвилі 390 нм від величини тиску, представленого в обернених одиницях

вається. На основі отриманих даних можна спрогнозувати, що етанол та метанол практично не змінять швидкість випаровування при опроміненні. Хоча провести експериментальні вимірювання для цих спиртів, як зазначалось, досить важко.

Очевидною причиною отриманого зростання швидкості випаровування спиртів може бути, перш за все, нагрівання досліджуваної краплини спирту під дією опромінення в процесі випаровування. Проте були проведені додаткові дослідження впливу нагрівання краплини спиртів, що вивчалися, на швидкість їх випаровування. Результати цих досліджень вказують на те, що зміна температури краплини на 1–3 К (що спостерігається при опроміненні) викликає збільшення швидкості випаровування досліджуваних спиртів на величину 3–7%, що не може пояснити ефект, який ми спостерігаємо при опроміненні (див. табл. 1).

Зростання швидкості випаровування спиртів під дією опромінення може пояснюватись також існу-

ванням ефекту, подібного до фотоэффекту для спиртів [8]. Але проведені дослідження залежності потоку речовини, що випаровуються, від довжини хвилі світла опромінення вказують на те, що цей ефект, скоріш за все, не є визначальним.

Тому ми вважаємо, що збільшення швидкості випаровування спиртів зі зростанням їх номера в гомологічному ряду можна пояснити відомим одночасним збільшенням ролі колективних рухів молекул у спиртах. Унікальним методом, що дозволяє розділити колективні та одночасткові рухи в рідині та оцінити їх кількісне співвідношення, є експериментальні дослідження з розсіяння повільних нейтронів досліджуваними рідинами [9]. Тому для пояснення ефекту зростання швидкості випаровування краплин спиртів за рахунок збільшення колективного внеску в загальні рухи молекул спиртів, ми порівняли отримані експериментальні дані з вже існуючими результатами по квазіпружному розсіянню нейтронів досліджуваними спиртами.

Зменшення швидкості випаровування краплин спирту з ростом їх молекулярної маси пов'язано, перш за все, зі зменшенням коефіцієнта дифузії в ряду спиртів. Тому нам здалось доцільним порівняти отримані експериментальні дані із значеннями коефіцієнтів самодифузії, розрахованих за даними квазіпружного розсіяння повільних нейтронів у досліджуваних спиртах [9].

В табл. 2: D – коефіцієнт самодифузії молекул спирту, D_k – колективний внесок у коефіцієнт самодифузії, D_0 – одночастковий внесок у коефіцієнт самодифузії, $D = D_k + D_0$. Як видно з табл. 2, при збільшенні ефективної довжини молекули спирту повний коефіцієнт дифузії D зменшується, а колективний внесок зростає. Це свідчить про те, що спирти не є ізоструктурними рідинами. Із зроста-

Таблиця 2. Числові значення коефіцієнтів дифузії спиртів, отриманих в нейтронному експерименті

Спирт	Хімічна формула	К-ть атомів водню	$D, 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	$D_k, 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	$D_0, 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	$D/D_k \cdot 100\%$
Метанол	CH_3OH	4	1,65	0,09	1,57	5,23
Етанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	6	1,59	0,18	1,42	11
Пропанол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	8	1,41	0,22	1,19	15,8
Бутанол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	10	1,24	0,24	1,01	19
Гептанол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	16	0,96	0,22	0,73	23,4
Октанол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	18	0,92	0,27	0,66	29,2
Нонанол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{OH}$	20	0,88	0,31	0,58	34,6
Деканол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OH}$	22	0,78	0,36	0,42	46,1

нням номера спирту їх структура стає більш щільною. На рис. 5 наведено графік залежності відношення колективного внеску в коефіцієнт самодифузії спиртів до загального значення коефіцієнта самодифузії від кількості атомів водню H .

Колективний внесок у повний коефіцієнт самодифузії зростає зі збільшенням кількості атомів у молекулі спирту, але характер зміни цієї величини для нижчих та вищих спиртів різний. Оскільки швидкість випаровування крапель спирту значною мірою визначається коефіцієнтом дифузії, то такі характерні зміни значень коефіцієнтів дифузії представників ряду спиртів мають знайти відгук при дослідженні процесів випаровування вказаних рідин.

Дійсно, якщо порівняти графік залежності відносної зміни швидкості випаровування з опроміненням світлом довжиною хвилі 390 нм порівняно з швидкістю випаровування в темновому режимі від порядкового номера спирту для значень тисків 30, 50, 100 та 200 мм рт. ст. (рис. 6) з аналогічним графіком для відносного значення колективного внеску в коефіцієнт дифузії (рис. 5), то помітно їх схожий характер.

Отже, проведений аналіз експериментальних результатів дає підстави вважати, що опромінення впливає насамперед на колективні рухи молекул в рідині, і цей ефект найкраще спостерігається у випадку речовин з невеликим швидкостями випаровування, оскільки колективні рухи в дифузійних процесах за цих умов відіграють більш вагому роль. Зменшення швидкості випаровування краплин спирту з ростом їх молекулярної маси пов'язано перш за все зі зменшенням повного коефіцієнта дифузії в ряду спиртів.

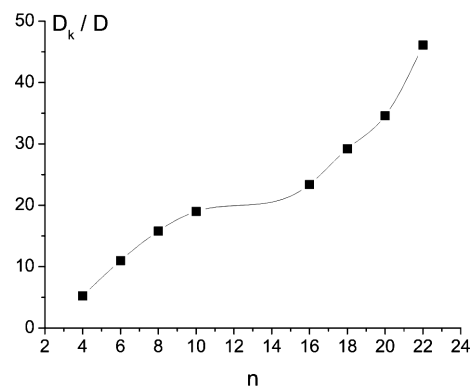


Рис. 5. Відношення колективного внеску в коефіцієнт самодифузії спиртів до загального значення коефіцієнта самодифузії від порядкового номера спирту

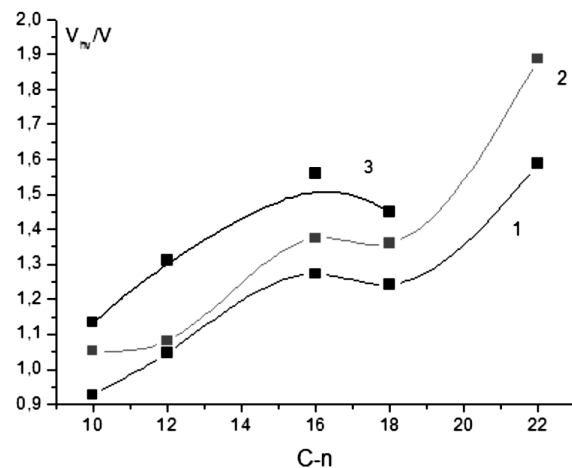


Рис. 6. Залежності зміни швидкості випаровування від кількості атомів водню в молекулі спирту для крапель гомологічного ряду спиртів під дією опромінення світлом довжиною хвилі 390 нм для тисків: 1 - 30 мм рт. ст., 2 - 50 мм рт. ст., 3 - 100 мм рт. ст.

Аналогічні висновки можна зробити з аналізу результатів комп'ютерного моделювання [10].

На наш погляд, значне зростання швидкості випаровування високомолекулярних спиртів під впливом опромінення пов'язане перш за все із структурними змінами, а саме зі зростанням кількості сольватних комплексів при збільшенні номера спирту, на що вказує збільшення колективного внеску в коефіцієнт самодифузії спиртів. В низькомолекулярних спиртах переважають одночасткові рухи, тому не відбувається поглинання світлових квантів поодинокими молекулами спирту. Для спиртів, у яких роль колективних рухів стає значною, скоріш за все, можлива передача енергії квантів ультрафіолетового випромінювання молекулами спиртів завдяки існуванню великої кількості комплексних формувань у структурі рідини. Таким чином, одержуючи під впливом випромінювання додаткову енергію, деякі молекули спирту покидають поверхню рідини зі швидкістю, дещо більшою, ніж за звичайних умов випаровування. Це приводить до збільшення швидкості випаровування краплин, особливо при зменшенні тиску, оскільки концентрація молекул газу у парогазовому середовищі стає значно меншою. Схожий механізм передачі енергії спостерігається при резонансному випромінюванні або поглинанні γ -квантів ядрами атомів без втрат енергії на віддачу ядер.

5. Висновки

Як було показано з експериментів по квазіпружному розсіяню повільних нейтронів, колективний внесок у коефіцієнт самодифузії спиртових молекул зростає і носить дещо різний характер для низьких спиртів до пентанолу та для вищих спиртів. Цей факт знайшов своє відображення в експериментах по дослідженню впливу опромінення на швидкість випаровування спиртів.

1. Вплив опромінення світлом з довжиною хвилі 390 нм призводить до помітного зростання швидкості випаровування краплин вищих спиртів, починаючи з *n*-пентанолу до *n*-деканолу (до 85% залежно від номера спирту). Вплив випромінювання на швидкість випаровування низькомолекулярних спиртів не виявлено.

2. Контроль температури краплини, що здійснювався в ході експерименту, показує, що нагріван-

ня краплин всіх досліджуваних спиртів у процесі випаровування під дією опромінення є незначним, що не могло вплинути на таке суттєве збільшення швидкості випаровування високомолекулярних спиртів.

3. Опромінення впливає насамперед на колективні рухи молекул у рідині, цей ефект зростає із зменшенням швидкості випаровування.

1. A.V. Brytan, G.M. Verbinska, V.M. Sysoev *et al.*, Ukr. J. Phys. **56**, 456 (2011).
2. V.M. Nuzhnyi, T.A. Cheusova, O.A. Zagorodnya, and V.A. Zagaynov, J. Aerosol. Sci. **32**, Suppl. 1, 587 (2000).
3. C.C. Tseng and R. Viskanta, Combust. Sci. Technol. **77**, 1511 (2005).
4. *Alcohols: Advances in Research and Application/2011* (Scolary Editions, Atlanta, Georgia, 2012).
5. A. Jamnik, M. Tomsic, G. Fritz-Popovski, O. Glatte, and L. Vlcek, J. Phys. Chem. B **111**, 1738 (2007).
6. L.A. Bulavin, G.M. Verbinska, and V.M. Nuzhnyi, *Kinetics of Liquid Droplet Evaporation in a Vapor-Gas Medium* (Kyiv. Univ. Publ. House, Kyiv, 2003) (in Ukrainian).
7. G.M. Verbinska, A.V. Brytan, V.L. Karbovskiy, and T.V. Cleshchonok, Fiz. Aerodisp. Syst. N 47, 49 (2010).
8. А.В. Британ, Г.М. Вербінська, В.М. Сисоев, В.Л. Карбовський, Т.В.Клещонок, УФЖ **56**, 456 (2011).
9. Л.А. Булавін, Г.М. Вербінська, В.І. Слісенко УФЖ **50**, 1339 (2005).
10. J.C. Rasaian and R.M. Lynden-Bell, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **359**, 1545 (2001).

Одержано 04.03.14

О.В. Коробко, А.В. Британ,
Г.Н. Вербинская, Д.А. Гавришченко

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ИСПАРЕНИЯ ПОДВЕШЕННЫХ КАПЕЛЬ СПИРТОВ

Резюме

Исследовано влияние ультрафиолетового облучения с длиной волны 390 нм на процесс испарения капель гемологического ряда спиртов (*n*-пропанола, *n*-бутанола, *n*-пентанола, *n*-гептанола, *n*-октанола и *n*-деканола) для давлений 10, 30, 50, 100 та 200 мм рт. ст. в атмосфере сухого азота, рассчитано значение скорости испарения спиртов при наличии облучения и его отсутствии. Обнаружено значительное увеличение скорости испарения под влиянием маломощного облучения для капель высших спиртов, начиная с пентанола, к тому же это увеличение не связано с нагреванием. Полученные результаты проанализированы путём сравнения с экспериментальными данными по рассеянию нейтронов спиртами.

*O.V. Korobko, A.M. Brytan,
G.M. Verbinska, D.A. Gavryushenko*

EFFECT OF ULTRAVIOLET
RADIATION ON EVAPORATION
OF SUSPENDED ALCOHOL DROPLETS

S u m m a r y

The influence of 390-nm ultraviolet radiation on the droplet evaporation under various pressures in the atmosphere of dry

nitrogen has been studied for a series of homologous alcohols (*n*-propanol, *n*-butanol, *n*-pentanol, *n*-heptanol, *n*-octanol, and *n*-decanol). The alcohol evaporation rates under and without irradiation are calculated. A significant increase in the evaporation rate under low-power radiation is found for higher alcohols, and this growth is shown to be not associated with the heating of a droplet. The obtained results are analyzed by comparing them with experimental data on the slow neutron scattering.