

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.423.1+541.183.022

ЭФФЕКТИВНОСТЬ И СОПРОТИВЛЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ  
 МОНОСЛОЕВ ИСПАРЕНИЮ

Т. В. КРМОЯН

Предполагая, что, независимо от характера испарения воды в естественных условиях при малом расстоянии от поверхности, решающее значение принадлежит молекулярной диффузии, рассчитана эффективность 1-гексадеканола, исходя из результатов изучения удельного сопротивления монослоя испарению в лабораторных условиях. При этом учтено то обстоятельство, что температура поверхности воды возрастает при применении монослоя. Обсуждены вопросы влияния ветра, волнения и посторонних факторов на сжатия конденсированных монослоев.

Как известно, наиболее характерным свойством депрессора для уменьшения испарения воды является удельное сопротивление монослоя испарению [1]. Однако, с практической точки зрения эффективность монослоя имеет важное значение. Целью настоящей работы является установление возможности определения эффективности депрессора в естественных условиях на основе результатов исследования сопротивления монослоя испарению.

Эффективность монослоя  $H$  выражается

$$H = \frac{q_w - q_f}{q_w}, \quad (1)$$

где  $q_w$  и  $q_f$  — соответственно скорости испарения без монослоя и через монослой. По аналогии с законом Ома Ленгмюром и Шейфером [1] определено удельное сопротивление монослоя испарению  $r_f$  по формуле

$$q_f = \frac{C_w - C_0}{r_f + r_a}, \quad (2)$$

где  $C_w$  — концентрация насыщенного водяного пара над водой,  $C_0$  — концентрация водяного пара на определенном расстоянии от поверхности воды, а  $r_a$  — удельное сопротивление слоя воздуха диффузии водяного пара. Выражая [2] скорость испарения в отсутствии монослоя формулой

$$q_w = \frac{C_w - C_0}{r_a} \quad (3)$$

из (1), (2) и (3), получим

$$H = \frac{r_f}{r_f - r_a} \quad (4)$$

Как видно, при  $r_a \ll r_f$  эффективность стремится к единице, а в случае  $r_a \gg r_f$  — к нулю. Ввиду того, что  $r_a = \frac{C_w - C_0}{q_w}$ , эффективность монослоя пропорциональна скорости испарения.

На рисунке 1 показаны величины общей скорости испарения воды ( $Q$ ) в закрытом пространстве [3] в зависимости от  $\log \frac{P_s - P_0}{P_s - P_w}$  согласно закону Стефана. Здесь  $P_s$  — стационарное общее давление системы, содержащей определенное количество воздуха, а  $P_w - P_0$  — постоянная движущая сила испарения, пропорциональная  $C_w - C_0$ . С увеличением  $P_s$ , т. е.  $r_a$ ,  $Q_f$  приближается к величине  $Q_w$  и уменьшается эффективность, хотя  $r_f$  данного монослоя постоянная величина, как найдено из опыта.

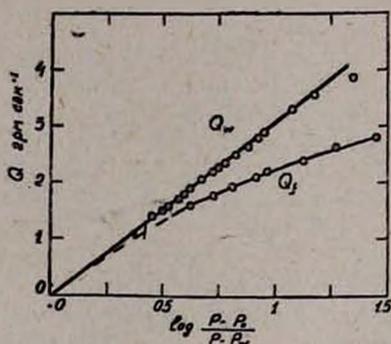


Рис. 1.

В естественных условиях скорость испарения определяется температурным градиентом и скоростью ветра. В работе [4] Глазовым показано, что при равных условиях с ростом скорости движения воздуха скорость испарения через монослой и без монослоя сильно увеличивается, но соотношение  $q_w$  и  $q_f$  такое, что эффективность 1-гексадеканола повышается примерно в 2,5 раза при скорости ветра 2,5 м/сек. Эти результаты качественно согласуются с результатами, полученными в естественных условиях [5, 6, 7]. Между тем установлено, что монослой 1-гексадеканола разрушается в естественных условиях лишь при скоростях ветра выше, чем 7 м/сек [5]. Задача влияния ветра на скорость испарения через монослой теоретически изучена Тимофеевым [8] и на основе кинетической теории газов выведено следующее уравнение

$$q_f = \frac{bu(C_w - C_0)}{1 + \frac{bu}{\beta_f}} \quad (5)$$

где  $u$  — скорость ветра,  $b$  — постоянная, а  $\beta_f$  — величина, пропорциональная коэффициенту испарения воды через монослой. Нетрудно видеть, что (5) идентично (2), так как  $\beta_f$  обратно пропорционально  $r_f$  [1]. В работе [9] Мхитарян, Пахчанян и Лазарян предлагают эмпирическое уравнение, описывающее влияние скорости ветра на эффек-

тивность монослоя, которое при комбинации с уравнением Тимофеева приводит к заключению, что при  $u = 0$   $\beta_s = 0$ . Надо заметить, что  $\beta_s$  имеет определенное значение для данного монослоя и не может равняться нулю при  $u = 0$ . Далее, при  $u = 0$  защитные свойства монослоя против испарения воды незначительны по сравнению с сопротивлением неподвижного слоя воздуха диффузии водяного пара, и поэтому в отсутствии ветра эффективность монослоя не может иметь максимального значения, как думают авторы. Непоследовательность их заключений вытекает из того, что, не принимая во внимание влияние термодиффузии, предполагается постепенное понижение эффективности монослоя с ростом скорости ветра, не установлены пределы применения эмпирического уравнения и не учтено то обстоятельство, что в испарителях целый ряд посторонних факторов приводит к понижению защитных свойств монослоя и маскирует характер влияния ветра.

Как известно, в качестве депрессора применяются нерастворимые в воде поверхностно-активные вещества, которые самопроизвольно образуют конденсированный монослой с очень слабой сжимаемостью [10]. Ветер путем сжатия молекул помогает образованию конденсированного монослоя с высоким двумерным давлением более 30 дин/см, и это благоприятное воздействие позволяет применять монослой в открытых и больших водоемах [11]. Исходя из принципов устойчивости монослоя [12] можно заключить, что при сжатии с помощью ветра монослой сохраняет высокую компактность до его разрушения. Очевидно, целый ряд других факторов может приводить к понижению защитных свойств депрессоров против испарения воды. Основные факторы зависят от площади и расположения водоемов, технологии подачи депрессора и его потери. Последние играют большую роль в маленьких водоемах и особенно в испарителях. Одним из важных моментов является волнение воды, причем  $r_s$  может понижаться примерно на 50% [13, 14]. Таким образом, исходя из теоретических соображений и экспериментальных результатов, полученных для высших нормальных первичных спиртов как в лабораторных, так и в естественных условиях, можно заключить, что при скоростях ветра до 2,5 м/сек [4, 5, 11] монослой этих депрессоров достаточно компактен и сохраняет высокое поверхностное давление и защитные свойства против испарения воды. При скоростях ветра, больших чем 2,5 м/сек, эффективность падает, но защитные свойства исчезают лишь при достижении скорости ветра до 7 м/сек.

В природных условиях, однако, конвективная и турбулентная диффузия водяного пара играют основную роль и может сложиться впечатление, что уравнение (4), которое выведено, исходя из принципов молекулярной диффузии, неприменимо в естественных условиях. Надо отметить, что при малом расстоянии от поверхности, независимо от характера испарения, решающее значение принадлежит

молекулярной диффузии. Поэтому, если принять  $C_0$  в уравнениях (2), (3) и (5) равным концентрации водяного пара неподвижного слоя воздуха толщиной  $\tau$  в несколько миллиметров, то уравнение (4) будет применимо и в естественных условиях. Таким образом,  $r_a$  в (4) эффективное сопротивление тонкого слоя неподвижного воздуха толщиной  $\tau$  на поверхности воды. В работе [15] Туницкий показал, что  $\tau = \theta D^{-1/4}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии водяного пара, а  $\theta$  величина, которая зависит от скорости ветра.  $\theta$  в нормальных условиях с некоторым приближением можно принять равным единице. Исходя из закона Фика  $r_a = \frac{\tau}{D}$  и, следовательно, (4) принимает вид

$$H = \frac{r_f}{r_f + \theta D^{-1/4}}. \quad (6)$$

При  $25^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении  $D^{-1/4}$  равно примерно 1,25. Принимая  $\theta = 1$ , для 1-гексадеканола ( $r_f = 1,30$ ) получим  $H = 0,5$ , что согласуется со средними данными 0,4, полученными в естественных условиях. Из уравнения (6) видно, что увеличение  $r_f$  больше, чем на 5–6 сек/см, заметного изменения  $H$  не вызывает. С практической точки зрения монослой с сопротивлением испарению вдвое меньшим, чем сопротивление монослоя 1-гексадеканола, также применим, так как его эффективность равна примерно 0,3.

Уравнение (4) было выведено, предполагая, что температура поверхности воды одинакова при испарении через монослой и без монослоя. При испарении через монослой понижение температуры на поверхности воды меньше, чем при испарении без монослоя. Следовательно, температура поверхности воды возрастает при применении монослоя и  $C_w$  в уравнении (3) больше по сравнению с его значением в (2). Обозначим эту разницу  $\Delta C_w$ . Можно легко показать, что в этих условиях уравнение (4) принимает следующий вид

$$H = \frac{r_f - \frac{\Delta C_w}{q_w}}{r_f + r_a}, \quad (7)$$

и истинное значение  $H$  должно быть ниже, чем рассчитано из уравнения (4).

Предположим, что в результате покрытия монослоем поверхности воды происходит увеличение температуры от  $22^\circ$  до  $25^\circ\text{C}$ . Это значит, что  $\Delta C_w = 3,4 \times 10^{-6}$  г/см<sup>3</sup>. Принимая для скорости испарения в отсутствии монослоя среднее значение  $10^{-5}$  г/см<sup>2</sup> сек, получим  $\frac{\Delta C_w}{q_w} = 0,3$  сек/см и, следовательно,  $H$  будет равняться 0,4, т. е. на 20% ниже, чем рассчитано по уравнению (4). Надо отметить,

что большое практическое значение имеет точная оценка поправки  $\frac{\Delta C_w}{q_w}$  [8] и выяснение целого ряда вопросов относительно растекаемости монослоев, влияния температуры на  $r_f$ , роли примесей и нормы депрессора [2, 14, 15].

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 21 VI 1966

ԽՏԱՑԱԾ ՄԻԱՄՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՇԵՐՏԵՐԻ ՋՐԱԳՈՒՈՐՇԻԱՑՄԱՆ  
ԴԻՄԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ԱՐԴՅՈՒՆԱՎԵՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Տ. Վ. ՔՐՄՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Յույց է տրված, որ խտացած միամոլեկուլային շերտի ջրագուրչիացման դիմադրության  $r_f$  և արդյունավետության  $H$  կապը կարելի է արտահայտել համաձայն  $H = \frac{r_f}{r_f + r_a}$  հավասարման, որտեղ  $r_a$  ջրի մակերեսի վրա մի քանի միլիմետր հաստությամբ օդի անշարժ շերտի դիմադրությունն է: Ենթադրվել է, որ բնական պայմաններում, անկախ գուրչիացման բարդությունից, մակերեսից մի քանի միլիմետր հեռավորության վրա ջրի մոլեկուլների անցումն արտահայտվում է համաձայն Ֆիկի օրենքի: Օգտագործելով վերը բերված հավասարումը, ցույց է տրվել, որ լաբորատորիական պայմաններում միամոլեկուլային շերտի տեսակարար դիմադրության ուսումնասիրություններից ստացված արդյունքները կարելի է օգտագործել բնական պայմաններում արգելակիչների արդյունավետությունը որոշելու համար: Քննարկված են շերտերի կայունության և քամու արագության ազդեցության հարցերը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. Langmuir, V. J. Schaefer, J. Franklin Inst., 235, 119 (1943).
2. Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян, Э. Б. Бохян, Т. Л. Арутюнян, Труды Государственного Гидрологического института (Ленинград), в печати.
3. Т. В. Крмоян, Э. Б. Бохян, А. А. Пашаян, Арм. хим. ж., в печати.
4. Н. И. Глазов, ЖФХ, 11, 484 (1938).
5. L. M. Fitzgerald, R. G. Vines, Australian J. Appl. Sec., 14, 340 (1963).
6. А. К. Ананян, Б. И. Бек-Мармарчев, В. Н. Жамагорцян, А. М. Мхитарян, Изв. АН АрмССР, техн. науки, 16, 117 (1963).
7. Water-Loss Investigations: Lake Hefner 1958; U. S. Department of the Interior Bureau of Reclamation, Denver, p. 31, 1959.
8. М. П. Тимофеев, Метереологический режим водоемов, Гидрометеониздат, Ленинград, 1963.

9. А. М. Мхитарян, Г. Г. Пахчанян, А. Г. Лазарян, Изв. АН АрмССР, физ.-мат. науки, 18, 50 (1965).
10. R. J. Archer, V. K. LaMer, J. Phys. Chem., 59, 200 (1955); Д. В. Петров, А. А. Трапезников, Г. И. Никитин, В. А. Огарев, ДАН СССР, 138, 1395 (1961).
11. V. K. LaMer, Chem. Engineering, 70, 213 (1963); Q. L. Florey, Progress in Bureau of Reclamation Evaporation Reduction Research, U. S. Department of Interior, Bureau of Reclamation, Denver, p. 28, 1966.
12. D. Dervichian, F. Lachamp, Bull. Soc. Chim. France, 1946, 486.
13. V. K. LaMer, Th. W. Healy, Nature, 201, 488 (1964).
14. А. А. Трапезников, Р. К. Аветисян, ДАН СССР, 158, 845 (1964).
15. Н. Н. Туницкий, ЖФХ, 20, 1137 (1946).
16. Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян, Э. Б. Бохян, Арм. хим. ж., 19, 10 (1966); Колл. ж., 28, 83 (1966); Труды Государственного Гидрологического института (Ленинград), в печати.