

# MESURES DU FLUX D'ÉVAPORATION DE LIQUIDES VOLATILS DANS DES AMBIANCES DE TRAVAIL

- Composé volatil
- Solvant
- Évaporation
- Essai

- ▶ Robert BRACONNIER<sup>(a)</sup>
- ▶ Jacques CHAINEAUX<sup>(b)</sup>
- ▶ Jérôme TRIOLET<sup>(c)</sup>
- ▶ Jean-Raymond FONTAINE<sup>(a)</sup>
- ▶ Benoît SALLÉ<sup>(c)</sup>

<sup>(a)</sup> INRS, département Ingénierie des procédés

<sup>(b)</sup> INERIS, direction des Risques accidentels

<sup>(c)</sup> INRS, département Expertise et conseil technique

## MEASUREMENTS OF VOLATILE LIQUID EVAPORATION RATES IN WORK ENVIRONMENTS

This paper presents results of an experimental study on volatile liquid evaporation from an open surface in contact with air. Measurements were taken under conditions similar to situations, which can arise in workplaces : source area of 1 m<sup>2</sup> and air velocity at the surface between 0.3 and 0.9 m/s. Mass flow rates obtained vary widely, depending on the type of volatile liquid, the air velocity at the surface and the temperature. Study results have been compared with those provided by forecasting formulae available in the literature.

- Volatile compound
- Solvent
- Evaporation
- Test

L'article présente les résultats d'une étude expérimentale de l'évaporation de liquides volatils au travers d'une surface libre laissée en contact avec l'air. Les mesures ont été effectuées dans des conditions s'approchant de situations pouvant se présenter à l'intérieur de locaux de travail : aire de la source égale à 1 m<sup>2</sup> et vitesse d'air au niveau de la surface comprise entre 0,3 et 0,9 m/s. Les valeurs du flux massique d'évaporation obtenues varient fortement selon la nature du liquide volatil, la vitesse d'air au niveau de la surface et la température. Une comparaison avec les formules de prévision disponibles dans la littérature est présentée.

Des liquides volatils, en particulier des solvants, sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels [1, 2]. Après évaporation, ces substances peuvent, le cas échéant, se disperser à l'intérieur des locaux de travail où elles sont susceptibles, selon leur nature, de former des atmosphères toxiques ou explosives. Les niveaux de concentration atteints aux postes de travail dépendent du débit d'émission et des conditions de dilution et de transport. La quantification des émissions est donc une étape importante pour la maîtrise des risques liés à la mise en œuvre de substances volatiles.

On considère dans cet article le cas de l'évaporation d'un liquide volatil au repos au travers d'une surface supérieure libre placée en contact avec l'air d'un local de travail. Il peut s'agir, par exemple, d'une substance contenue dans un récipient laissé ouvert ou encore de l'épandage accidentel d'un liquide volatil sur le sol et de son évaporation consécutive. La température du liquide

est supposée nettement inférieure à sa température d'ébullition.

Des mesures du flux massique d'évaporation (masse de substance évaporée par unité de temps et par unité d'aire de contact) ont été effectuées précédemment pour cette situation par plusieurs auteurs [3 - 15]. Cependant, il s'agit souvent de mesures portant sur des sources de laboratoire de petite taille, par exemple un cristallisateur de 20 cm<sup>2</sup> pour BERTON et BRATS [3], ou encore de mesures réalisées en conditions de dispersion atmosphérique, par exemple pour MACKAY et MATSUGU [10] à des vitesses de vent atteignant 6,7 m/s. Dans la présente étude, les mesures ont été effectuées dans des conditions plus représentatives de situations pouvant se présenter à l'intérieur de locaux de travail : aire de la source égale à 1 m<sup>2</sup> et vitesse d'air au niveau de la surface comprise entre 0,3 et 0,9 m/s.

Les résultats publiés concernent en général un liquide volatil pur placé en

conditions isothermes dans un écoulement uniforme d'air propre. Le flux évaporatif résultant  $J$  dépend d'une manière générale de nombreux paramètres, en particulier :

- la température  $T$  du liquide ;
- la pression de vapeur saturante  $F$  de la substance volatile, évaluée à la température du liquide ;
- la masse molaire  $M$  de la substance ;
- la diffusivité massique  $D$  de la vapeur dans l'air ;
- la vitesse de l'air  $U$  au-dessus du liquide ;
- la viscosité cinématique  $\nu$  de l'air ;
- l'aire de contact  $A$  entre le liquide et l'air ;
- la forme géométrique de la source ;
- la longueur  $L$  de la surface de contact, mesurée parallèlement à la direction de l'écoulement d'air ;
- la hauteur  $h$  des rebords éventuels délimitant la source ;
- la pression atmosphérique ambiante  $P$ .

Par analogie avec les formules de corrélation utilisées en transfert de chaleur par convection [16], certains auteurs calculent, à partir du flux évaporatif mesuré, le coefficient massique d'échange  $k$  :

$$k = \frac{RT}{MF} \times J \quad (1)$$

puis expriment leurs résultats sous la forme d'une relation entre le nombre de Sherwood ( $Sh = kL/D$ ) et les nombres de Reynolds ( $Re = UL/\nu$ ) et de Schmidt ( $Sc = \nu/D$ ). Cependant, la plupart des auteurs élaborent, pour prédire le flux évaporatif, des formules empiriques et dimensionnellement non homogènes.

Les modèles de prédiction du flux évaporatif décrits dans la littérature ont en règle générale été élaborés pour des vitesses d'air au-dessus du liquide correspondant à des transferts par convection forcée ou mixte. Ils ne doivent en aucun cas être extrapolés à des vitesses d'air nulles ou très faibles (convection naturelle) pour lesquelles ils prédisent le plus souvent un flux évaporatif nul et donc erroné.

L'évaporation est un phénomène endothermique. Si les pertes de chaleur latente correspondantes ne sont pas compensées par des apports thermiques de

l'environnement en quantité suffisante, l'évaporation peut entraîner un abaissement de la température du liquide, ce qui tend à réduire progressivement les émissions. Dans ce cas, si la profondeur de la masse liquide est suffisante, il peut de plus apparaître des gradients thermiques à l'intérieur de la phase liquide, la température diminuant plus vite au voisinage de la surface supérieure.

L'évaporation peut également prendre place à partir d'une préparation, mélange de plusieurs liquides volatils. Dans ce cas, pour chaque substance présente  $i$ , la pression de vapeur saturante au-dessus du liquide pur doit être remplacée par la pression partielle à l'équilibre.

Lors de l'évaporation d'un mélange liquide, les différents constituants ont généralement des volatilités différentes et si la profondeur est suffisante, des gradients de concentration sont susceptibles de se former à l'intérieur de la phase liquide, le voisinage de la surface supérieure se retrouvant alors appauvri en constituants les plus volatils. De plus, lorsque l'évaporation se prolonge, la composition globale du mélange liquide se modifie avec le temps [16, 17].

L'air arrivant au contact de la surface du liquide peut dans certaines situations être préalablement chargé en vapeurs de la substance volatile, par exemple sous l'effet d'autres sources de polluant dans le local ou de recirculations d'air. Pour la prédiction du flux évaporatif, la pression  $F$  doit alors être remplacée par la différence  $F-f$  entre la pression de vapeur saturante et la pression partielle dans l'air de la substance volatile,

$f$ , immédiatement en amont de la source [16, 18]. Toutefois, cette correction ne devient généralement notable que pour de fortes concentrations en substance volatile dans l'air du local. Par exemple pour de l'acétone à 20°C (cf. *Tableau 1*), pour que la pression partielle  $f$  atteigne 10 % de la pression de vapeur saturante, il est nécessaire que la concentration (fraction volumique) dans l'air amont s'élève jusqu'à 24 400 ppm, soit 49 fois la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) de ce solvant.

L'article décrit tout d'abord les conditions expérimentales dans lesquelles ont été effectuées les mesures de flux évaporatif et le programme d'essai. Les résultats sont ensuite discutés et comparés à plusieurs formules de prévision issues de la littérature.

## INSTALLATION D'ESSAI

Les mesures ont été réalisées à l'intérieur d'une galerie souterraine de section carrée, d'aire 9 mètres carrés et de longueur 150 mètres. Cette galerie est équipée d'un ventilateur d'extraction pouvant fonctionner à deux régimes de débit et est alimentée par de l'air neuf pris directement à l'extérieur. Les températures d'air obtenues dans la galerie sont celles de la fin du printemps et de l'été.

Le liquide en cours d'essai est contenu dans un bac carré à bords droits d'arête 1 mètre et de profondeur 0,1 mètre. Ce bac, disposé suivant l'axe

TABLEAU 1

### Caractéristiques des trois liquides volatils étudiés Characteristics of the 3 volatile liquids studied

Liquide	Acétone	Éthanol	n-hexane
Formule	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
Masse molaire M (kg/mol)	0,05808	0,04607	0,08617
Pression de vapeur saturante à 20°C F (Pa)	24 700	5 900	16 000
VME (ppm)	500	1 000	20
Limite inférieure d'explosivité (% en volume)	2,15	3,3	1,1
Point d'éclair (°C)	- 18	13	- 22

FIGURE 1

Configurations géométriques utilisées : (a) bac plein ; (b) bac partiellement rempli ; (c) bac plein et muni de ridelles

Geometrical configurations used: (a) full tank; (b) partially full tank; (c) full tank with side panels

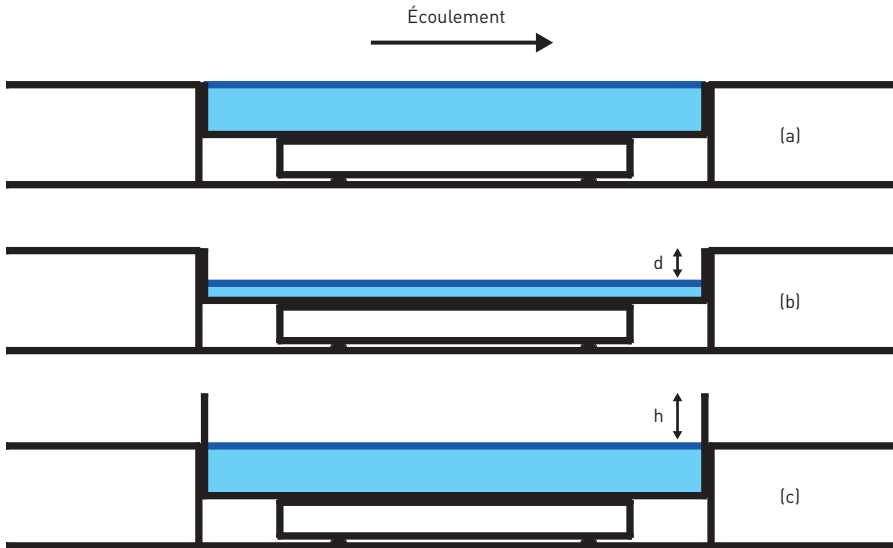
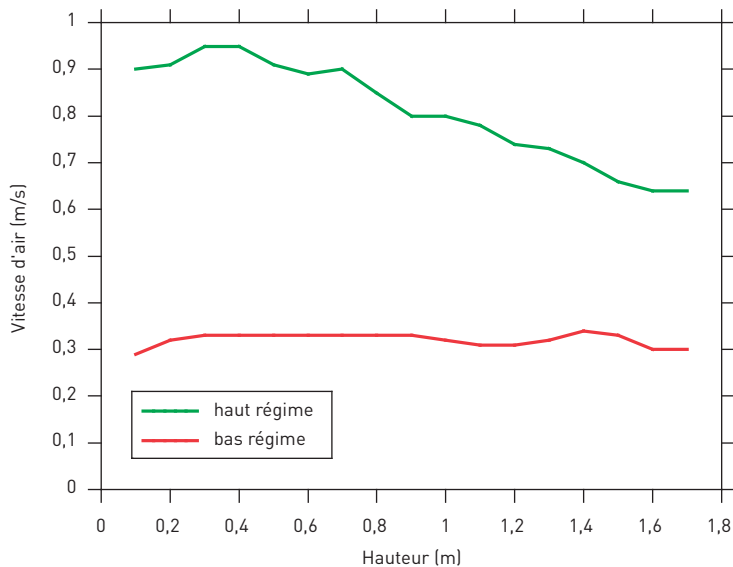


FIGURE 2

Profils verticaux de vitesse d'air pour les deux régimes du ventilateur d'extraction  
Vertical air velocity profiles for 2 exhaust fan speeds



de la galerie, est placé sur une balance qui repose sur le sol. Les bords supérieurs du bac affleurent un faux plancher tenant compte de la hauteur de la balance et situé à 0,2 mètre au-dessus du sol de la galerie. Ce plancher est précédé d'un plan incliné de 2 mètres de long qui rejoint le niveau du sol et suivi d'une estrade horizontale de longueur 2 mètres.

La plupart des essais ont été réalisés avec un bac entièrement rempli (cf. Figure 1a). Dans cette configuration, la surface supérieure du liquide est placée au même niveau que le plancher, simulant ainsi l'évaporation d'une flaque répandue sur le sol.

L'effet de rebords autour de la surface de contact entre l'air et le liquide a

été mesuré sur deux géométries complémentaires. Dans la configuration de la Figure 1b, le bac est partiellement rempli et la surface du liquide se retrouve à une profondeur  $d$  en-dessous du plancher. Dans celle de la Figure 1c, le liquide remplit entièrement le bac auquel on a ajouté des ridelles qui dépassent le plancher d'une hauteur  $h$ .

L'ouverture supérieure du bac est laissée libre dans la plupart des essais. L'aire de la surface de contact,  $A$ , entre le liquide volatil et l'écoulement d'air est alors égale à 1 mètre carré. Deux essais ont été effectués en réduisant cette aire à 0,2 mètre carré par adjonction d'une plaque recouvrant les quatre cinquièmes de l'ouverture. Cette plaque était disposée soit parallèlement, soit perpendiculairement à l'écoulement d'air, ce qui correspond à une longueur de contact  $L$  respectivement égale à 1 mètre et à 0,2 mètre. Pour la disposition perpendiculaire à l'écoulement, la plaque de recouvrement est adjacente à la face verticale amont du bac. Pour ces essais, le liquide situé sous la plaque est protégé de l'écoulement établi dans la galerie ; il conserve une surface libre et communique avec le reste du liquide dans le bac.

### VITESSE D'AIR AU-DESSUS DU LIQUIDE

Des mesures de vitesse d'air ont été effectuées pour chacun des deux régimes du ventilateur d'extraction, le long d'une verticale passant par l'axe de la galerie et le centre du bac, à l'aide d'un anémomètre à fil chaud.

Les mesures sont reportées à la Figure 2, en fonction de la hauteur au-dessus du faux plancher entourant le bac. La vitesse d'air varie très peu avec la hauteur au faible régime du ventilateur. Pour le régime le plus élevé elle tend à diminuer vers la mi-hauteur de la galerie. Près de la source, les profils de vitesse sont relativement indépendants de la hauteur. Les vitesses d'air obtenues au voisinage de la surface du liquide,  $U$ , sont de 0,3 m/s au faible régime et 0,9 m/s pour le régime élevé.

Un anémomètre de contrôle est utilisé pendant le déroulement de chaque essai pour s'assurer de la stabilité dans le temps des vitesses d'air de balayage.

## LIQUIDES ÉTUDIÉS

Les mesures de flux évaporatifs ont porté sur trois solvants représentatifs de ceux utilisés sur les lieux de travail [1] : l'acétone, l'éthanol, et le n-hexane. Les propriétés principales de ces trois liquides volatils sont rassemblées au *Tableau I* [19-23]. Le degré de pureté des produits utilisés est de 99,5 %.

## PROGRAMME EXPÉRIMENTAL

Le *Tableau II* résume les conditions expérimentales pour les quatorze essais effectués. Chaque essai y est désigné par un repère formé de deux caractères. Huit essais ont utilisé les conditions de base (bac plein sans ridelles ni plaque de couverture) et correspondent aux trois liquides volatils retenus soumis aux deux vitesses de balayage  $U$  (0,3 et 0,9 m/s) ainsi qu'à deux couples d'essais répétés dans des conditions globales voisines (01 et 05 d'une part, 04 et 06 d'autre part). Deux essais (11 et 12) ont été réalisés avec une aire de contact  $A$  réduite à 0,2 mètre carré, deux essais (02 et 03) avec des ridelles (cf. *Figure 1c*) de hauteur  $h$  égale à 0,1 et 0,2 mètre et enfin deux essais (1b et 1c) avec un bac partiellement rempli (cf. *Figure 1b*) correspondant à une profondeur  $d$  égale à 0,033 et 0,067 mètre.

Les valeurs de la partie droite du tableau sont décrites ci-après.

## MODE OPÉRATOIRE

Les essais ont consisté à établir la vitesse d'air de balayage choisie dans la galerie, introduire le liquide volatil étudié dans le bac et enregistrer l'évolution au cours du temps  $t$  des grandeurs suivantes :

- la masse  $m$  de liquide contenue dans le bac,
- la température de l'air dans la galerie ;
- la température  $\theta$  en surface du liquide ;
- pour quelques essais, la température du liquide au fond du bac.

Les valeurs de la masse de liquide sont mesurées à l'aide d'une balance de portée 150 kilogrammes et de résolution 25 grammes. Elles sont échantillonnées à une fréquence de 1 Hertz puis moyennées sur une durée de 10 secondes. L'incertitude relative sur les valeurs du temps, mesuré par l'horloge interne des enregistreurs utilisés, est largement inférieure à 1 %.

Les températures sont mesurées à l'aide de thermocouples de type K et de diamètre 1 millimètre. Le temps de

réponse de ces thermocouples est de l'ordre de 1 seconde et l'incertitude de mesure du fabricant est de 0,4 degré Celsius. Le thermocouple mesurant la température de surface est fixé sur un bouchon flottant sur le liquide.

Le *Tableau II* fournit pour chaque essai les valeurs de la durée d'enregistrement utile,  $\Delta t$ , qui peut dépasser 7 heures, et de la perte globale de masse de liquide correspondante,  $\Delta m$ .

La *Figure 3* illustre à titre d'exemple les évolutions temporelles des différentes grandeurs enregistrées pendant l'essai 02. En début d'essai, les trois températures mesurées sont proches les unes des autres et sont voisines de 9,5°C. Le réchauffement diurne à l'extérieur de la galerie induit ensuite une augmentation graduelle de la température de l'air de balayage jusqu'au-dessus de 10,5°C. Dans le même temps, l'évaporation, phénomène endothermique, entraîne un refroidissement progressif du liquide contenu dans le bac. Ce refroidissement se ralentit au cours de l'essai et est moins accentué au voisinage du fond du bac (baisse de la température jusqu'à 5°C environ) que près de la surface supérieure, siège de l'évaporation (baisse jusque vers 4,4°C).

Les valeurs des écarts relevés entre la température de surface du liquide,  $\theta$ ,

TABLEAU II

### Résumé des conditions expérimentales des essais d'évaporation Summary of evaporation test experimental conditions

Essai	Liquide	$U$ (m/s)	$A$ (m <sup>2</sup> )	$L$ (m)	$d$ (m)	$h$ (m)	$\Delta t$ (s)	$\Delta m$ (kg)	$\theta_{\min}$ (°C)	$\theta_{\max}$ (°C)	$\Delta\theta$ (K)
01	Acétone	0,9	1	1	0	0	5 930	3,98	1,5	8,5	7,0
02	Acétone	0,9	1	1	0	0,1	23 780	8,45	4,3	10	5,7
03	Acétone	0,9	1	1	0	0,2	23 560	8,39	3,8	5,7	1,9
04	Acétone	0,3	1	1	0	0	27 680	6,13	4,4	7,6	3,2
05	Acétone	0,9	1	1	0	0	21 200	13,36	8,0	15,7	7,6
06	Acétone	0,3	1	1	0	0	21 500	5,43	13,3	18,6	5,3
07	Éthanol	0,3	1	1	0	0	19 940	1,07	16,2	18,3	2,1
08	Éthanol	0,9	1	1	0	0	16 560	3,27	16,0	17,7	1,8
09	n-hexane	0,9	1	1	0	0	19 550	12,81	10,0	15,0	5,0
10	n-hexane	0,3	1	1	0	0	18 910	3,80	14,7	17,5	2,8
11	Acétone	0,9	0,2	0,2	0	0	15 360	3,59	10,3	13,0	2,7
12	Acétone	0,9	0,2	1	0	0	15 300	2,69	9,8	12,3	2,5
1b	Acétone	0,9	1	1	0,033	0	7 700	3,08	1,4	1,9	0,5
1c	Acétone	0,9	1	1	0,067	0	9 490	2,91	1,7	2,6	0,8

et la température de l'air varie d'un essai à l'autre en fonction des conditions opératoires (nature du liquide, vitesse de l'air, configuration géométrique). Dans certains essais, on observe également une légère remontée de la température du liquide vers la fin de la durée d'enregistrement. Par ailleurs, les essais 1b et 1c font exception à ce schéma général d'évolution temporelle et présentent une courbe de température du liquide croissante avec le temps. Il s'agit en effet de prolongements de l'essai 01 effectués après soutirage d'une partie du solvant de façon à étudier un bac partiellement rempli (cf. Figure 1b).

La courbe d'évolution temporelle de la température de surface du liquide présente localement des oscillations. Celles-ci restent généralement modérées (cf. Figure 3), à l'exception de l'essai 12 pour lequel des fluctuations temporelles de plus grande amplitude ont été observées. Les températures de surface minimales  $\theta_{\min}$  et maximales  $\theta_{\max}$  relevées au cours de chaque essai sont rapportées au Tableau II, ainsi que l'étendue de température  $\Delta\theta$  définie par :

$$\Delta\theta = \theta_{\max} - \theta_{\min} \quad (2)$$

On peut noter dans ce tableau que l'évaporation peut conduire à des températures de surface du liquide assez basses (jusqu'à 1,4°C). La température de surface maximale relevée est de 18,6°C.

La masse de liquide contenue dans le bac,  $m$ , diminue continuellement du fait de l'évaporation et présente une évolution plus régulière que la température du liquide. Cette évolution est illustrée pour l'essai 02 à la Figure 3. La courbe correspondante possède une concavité tournée vers le haut, ce qui indique que l'évaporation diminue au fur et à mesure du déroulement de l'essai.

Une fonction spline de degré 3 a été ajustée à la courbe de décroissance de la masse du liquide  $m(t)$  pour chaque essai. Un très bon ajustement est atteint dans tous les cas ; le coefficient de détermination correspondant varie de 0,9994 à plus de 0,9999. Le flux évaporatif  $J$  peut alors être déterminé à partir de la dérivée temporelle de cette fonction d'ajustement :

$$J(t) = -\frac{1}{A} \times \frac{dm(t)}{dt} \quad (3)$$

La température de surface du liquide,  $\theta$ , présente dans le cas général une

FIGURE 3

Évolutions temporelles pendant l'essai 02 de la masse du liquide (vert) et des températures de l'air (rouge), du liquide en surface (turquoise) et au fond du bac (jaune)

Test 02 : time-related variations in liquid mass (green), air temperatures (red), liquid at surface (turquoise) and at tank bottom (yellow)

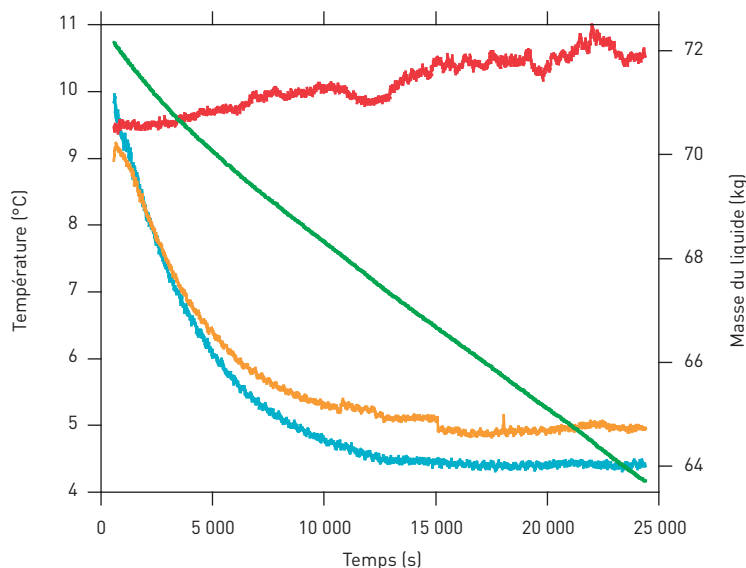
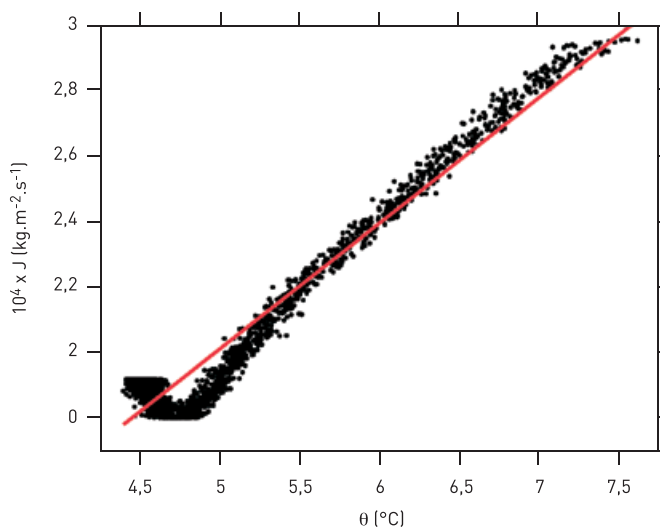


FIGURE 4

Flux évaporatif en fonction de la température de surface du liquide pour l'essai 04 : points de mesure et droite de régression

Test 04 : evaporation flow with respect to liquid surface temperature – measuring points and regression line



décroissance lente avec le temps ; le flux évaporatif est donc obtenu en régime de température non stationnaire. A chaque instant  $t$ , le flux  $J(t)$  correspond à une valeur mesurée de la température du liquide  $\theta(t)$ . La Figure 4 présente à titre d'exemple le tracé du flux évaporatif en fonction de la température du liquide pour l'essai 04. La courbe  $J(t)$  étant continue et lisse (fonction spline de

degré 2), la dispersion des points résulte principalement des fluctuations temporelles de la température.

Pour synthétiser la variation du flux évaporatif en fonction de la température du liquide, l'utilisation d'une droite de régression est apparue suffisante, en particulier compte tenu des étendues de température  $\Delta\theta$  relevées. L'ajustement



atteint pour chaque essai peut être caractérisé par la valeur du coefficient de détermination  $r^2$  et les mesures résumées par une formule empirique et dimensionnelle du type suivant, dans laquelle le flux évaporatif  $J$  est exprimé en kilogrammes par seconde et par mètre carré d'aire de contact et la température  $\theta$  en degrés Celsius :

$$J = a + b\theta \quad (4)$$

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### FLUX ÉVAPORATIFS MESURÉS

Le *Tableau III* regroupe l'ensemble des valeurs mesurées du flux évaporatif. Il fournit pour la formule de régression (4) les valeurs des coefficients  $a$  et  $b$  de la droite, les limites d'application en température  $\theta_{\min}$  et  $\theta_{\max}$  et la valeur du coefficient de détermination  $r^2$  de chaque essai. Les valeurs de ce dernier coefficient sont généralement élevées, à l'exception de l'essai 12 caractérisé par de fortes fluctuations expérimentales de la température à la surface du liquide et de l'essai 1b pour lequel l'étendue en température  $\Delta\theta$  est très faible et le coefficient  $b$  résultant négatif. L'essai 04 a été retenu pour le tracé de la *Figure 4*, car il correspond à une valeur médiane du coefficient de détermination.

### RÉSULTATS POUR LA CONFIGURATION DE BASE

La *Figure 5* présente graphiquement les flux évaporatifs mesurés dans les huit essais effectués sous les conditions de base : bac plein entièrement découvert et sans ridelles (*cf. Figure 1a*). Dans la limite des conditions expérimentales étudiées, le flux évaporatif varie dans une gamme assez large, de  $0,38 \cdot 10^{-4}$  à  $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  environ, soit dans un rapport de plus de 1 à 20.

Dans tous les essais, le flux évaporatif augmente avec la température. Le coefficient  $b$  est en moyenne voisin de  $0,4 \cdot 10^{-4} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (*cf. Tableau III*). On observe par ailleurs une discontinuité entre les valeurs de flux mesurées lors des essais répétés dans des conditions voisines : essais 01 et 05 pour l'acétone sous 0,9 m/s d'une part et essais 04 et 06 pour l'acétone sous 0,3 m/s d'autre

FIGURE 5

Flux évaporatifs mesurés pour la configuration bac plein, découvert et sans ridelles  
Evaporation flows measured for the configuration featuring a full, open tank with no side panels

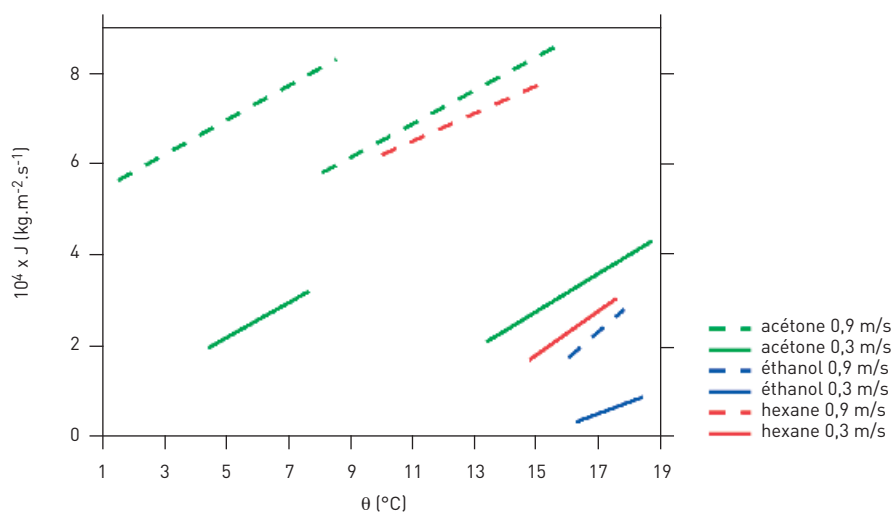


TABLEAU III

Valeurs mesurées du flux massique d'évaporation  
Measured values of evaporation mass flow

Essai	$\theta_{\min}$ (°C)	$\theta_{\max}$ (°C)	$a$ ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	$b$ ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	$r^2$ (-)
01	1,5	8,5	$508,6 \cdot 10^{-6}$	$37,90 \cdot 10^{-6}$	0,996
02	4,3	10	$131,5 \cdot 10^{-6}$	$42,16 \cdot 10^{-6}$	0,989
03	3,8	5,7	$-65,50 \cdot 10^{-6}$	$100,1 \cdot 10^{-6}$	0,869
04	4,4	7,6	$29,78 \cdot 10^{-6}$	$38,33 \cdot 10^{-6}$	0,935
05	8,0	15,7	$285,3 \cdot 10^{-6}$	$36,85 \cdot 10^{-6}$	0,951
06	13,3	18,6	$-343,8 \cdot 10^{-6}$	$41,62 \cdot 10^{-6}$	0,952
07	16,2	18,3	$-376,9 \cdot 10^{-6}$	$25,46 \cdot 10^{-6}$	0,861
08	16,0	17,7	$-767,6 \cdot 10^{-6}$	$59,16 \cdot 10^{-6}$	0,978
09	10,0	15,0	$317,4 \cdot 10^{-6}$	$30,48 \cdot 10^{-6}$	0,922
10	14,7	17,5	$-535,4 \cdot 10^{-6}$	$48,09 \cdot 10^{-6}$	0,962
11	10,3	13,0	$-3310 \cdot 10^{-6}$	$409,6 \cdot 10^{-6}$	0,935
12	9,8	12,3	$550,9 \cdot 10^{-6}$	$29,70 \cdot 10^{-6}$	0,273
1b	1,4	1,9	$694,5 \cdot 10^{-6}$	$-180,2 \cdot 10^{-6}$	0,567
1c	1,7	2,6	$247,7 \cdot 10^{-6}$	$25,33 \cdot 10^{-6}$	0,901

part. Toutefois, il est montré plus loin que l'amplitude de ces discontinuités est faible par rapport aux différences constatées entre les diverses formules de prévision de la littérature.

La valeur de la vitesse d'air au-dessus du bac a un effet très important sur l'évaporation du liquide. L'accroissement de cette vitesse de 0,3 m/s à 0,9 m/s entraîne une augmentation moyenne du flux évaporatif d'un facteur 3 pour l'acétone et d'un facteur 4,3 pour le n-hexane et l'éthanol.

L'éthanol présente la volatilité la plus faible parmi les trois solvants testés. Sous une vitesse d'air de 0,3 m/s, il s'évapore en moyenne avec un flux 5,4 fois plus faible que le n-hexane et 6,3 fois moindre que l'acétone. Les différences entre les deux autres liquides volatils sont moins marquées. Le flux évaporatif du n-hexane représente en moyenne 94 % du flux de l'acétone à la vitesse d'air de 0,9 m/s et 72 % à la vitesse de 0,3 m/s.

## COMPARAISON AVEC DIFFÉRENTES FORMULES DE PRÉVISION

Les *Figures 6 à 11* comparent les valeurs du flux évaporatif mesuré dans la configuration bac plein découvert et sans ridelles à diverses formules de prévision de la littérature. Les formules utilisées sont regroupées au *Tableau IV* avec les valeurs de l'aire de la source employée pour les essais correspondants. Quelques modèles publiés par ailleurs n'ont pas été retenus, car ils nécessitent des paramètres spécifiques à une configuration expérimentale particulière ou semblent d'une utilisation trop complexe pour un usage courant en hygiène du travail [13 - 15]. Par souci de simplification, on convient dans la suite de désigner les différentes formules par le nom du premier auteur.

Dans le *Tableau IV*, seules les relations (6) et (9) sont dimensionnellement homogènes. Les autres formules ont été converties de manière à n'utiliser que des paramètres exprimés dans le système d'unités SI, comme indiqué dans la Nomenclature de cet article. L'équation de HUMMEL et al. [7] est d'origine théorique. L'US Environmental protection agency (EPA) a proposé deux modèles pour la prévision des débits d'évaporation. Pour la formule (7), l'EPA se réfère aux mesures effectuées par MACKAY et MATSUGU [10] en conditions de dispersion atmosphérique. L'examen de cette dernière référence montre cependant que la relation (7) n'apparaît pas dans l'article original, où le coefficient massique d'échange  $k$  obtenu est une fonction de la taille de la source. La formule (10) correspond à une révision du coefficient multiplicatif en en-tête [8]. L'EPA indique que la nouvelle valeur est basée sur l'article de MACKAY et MATSUGU [10] c'est-à-dire sur la même référence que pour l'équation (7). La relation (11) a été établie à partir des essais expérimentaux faisant l'objet du présent article.

Les formules de prévision du *Tableau IV* ont été appliquées aux trois solvants étudiés (cf. *Figures 6 à 11*) en utilisant les valeurs de la pression de vapeur saturante  $F$  et de la diffusivité massique  $D$  fournies par la référence [23].

Les valeurs du flux évaporatif prédites par la relation (5) [3] se révèlent toujours très nettement supérieures aux mesures et surpassent pour chaque essai d'un facteur 2 à 3 la plus élevée

FIGURE 6

Flux évaporatifs pour l'acétone sous 0,9 m/s (essais o1 et o5)  
Evaporation flows for acetone under 0.9 m/s (tests o1 and o5)

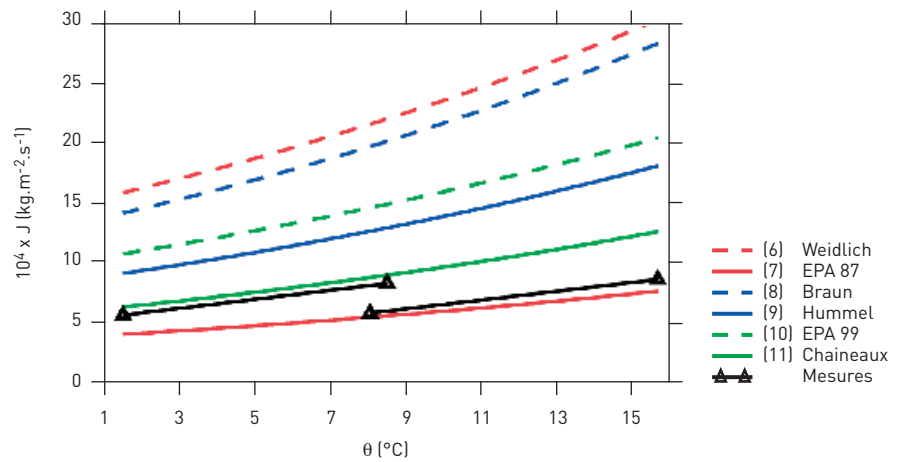


FIGURE 7

Flux évaporatifs pour l'acétone sous 0,3 m/s (essais o4 et o6)  
Evaporation flows for acetone under 0.3 m/s (tests o4 and o6)

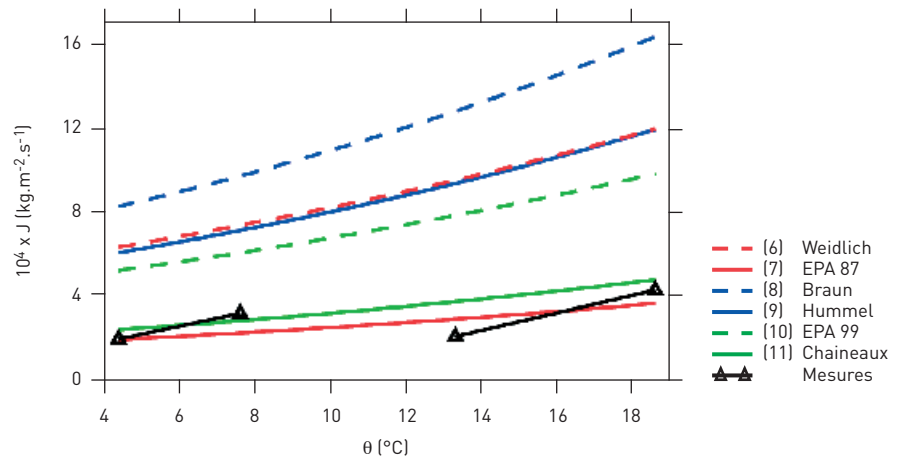
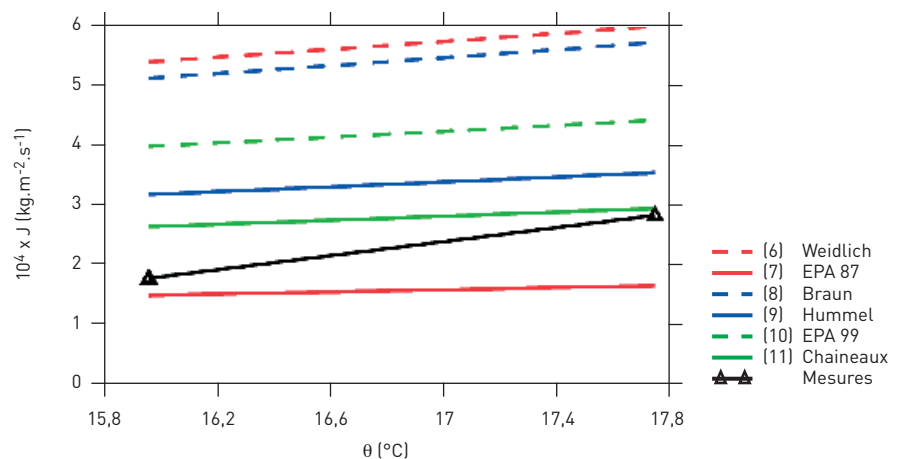


FIGURE 8

Flux évaporatifs pour l'éthanol sous 0,9 m/s (essai o8)  
Evaporation flows for ethanol under 0.9 m/s (test o8)



des prédictions des autres formules du *Tableau IV*. Aussi, les *Figures 6 à 11* ont été tracées avec une échelle verticale ne faisant pas apparaître la courbe correspondant à cette relation.

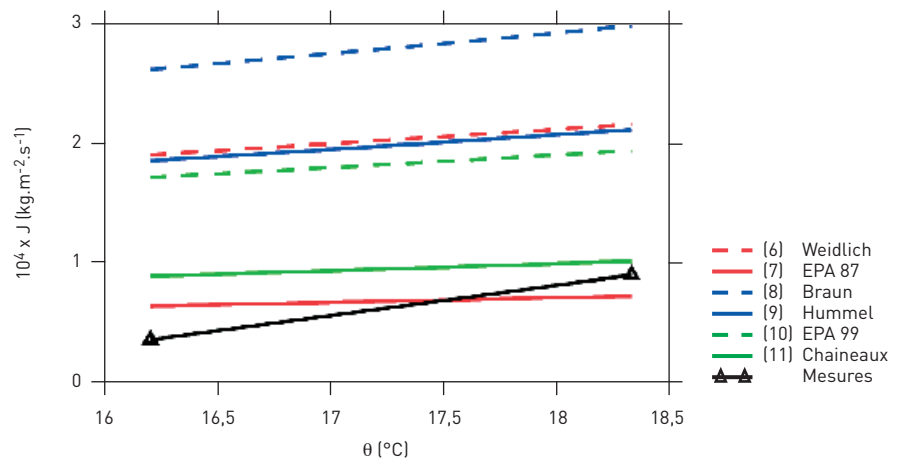
Les flux évaporatifs prédits par les différentes formules d'origine expérimentale diminuent d'une manière générale lorsque la taille de la source de liquide volatil ayant servi aux mesures augmente. Les flux les plus élevés sont fournis par (5) pour une aire de contact égale à  $0,002 \text{ m}^2$ . Viennent ensuite les résultats des formules (8) et (6) établies à partir d'une source de  $0,02$  à  $0,03 \text{ m}^2$ , puis les prédictions de la relation (11) basée sur une source de  $1 \text{ m}^2$  et enfin celles de la formule (7), issue de mesures sur des sources pouvant atteindre  $3 \text{ m}^2$ . Une dépendance du flux évaporatif par rapport à l'étendue de la surface de contact entre le liquide volatil et l'air n'apparaît que chez quelques auteurs. Elle prend alors la forme d'un terme en fonction puissance,  $(1/L)^n$ , où L désigne la longueur de la source dans la direction de l'écoulement. L'exposant n varie de  $0,04$  pour WEIDLICH et al. [4], formule (6), à  $0,11$  pour MACKAY et MASTUGU [10] et à  $0,5$  pour HUMMEL et al [7], formule (9). En convection thermique, cet exposant vaut  $0,2$  en régime turbulent et  $0,5$  en régime laminaire [16].

Les *Figures 6 à 11* montrent des écarts considérables entre les flux évaporatifs prédits par les différents auteurs, même après retrait de la formule (5). Le rapport entre les prédictions les plus élevées et les plus faibles pour chaque essai varie approximativement entre  $3,6$  (cf. *Figure 8*) et  $5$  (cf. *Figure 11*). Par rapport à cette dispersion de valeurs, l'amplitude des discontinuités, notées précédemment, entre les valeurs de flux mesurées lors des essais répétés dans des conditions voisines est relativement faible.

Deux formules de prédiction fournissent des valeurs du flux évaporatif proches des flux mesurés. La courbe obtenue à l'aide de la formule (11) [9] coupe la courbe expérimentale dans le cas de la *Figure 7* et surévalue le flux dans les cinq autres cas. L'application de la relation (7), formule initiale de l'EPA [5], sous-évalue le flux pour une vitesse d'air de  $0,9 \text{ m/s}$  (cf. *Figures 6, 8 et 10*) et à  $0,3 \text{ m/s}$  le surévalue dans un cas (cf. *Figure 11*) et conduit à une courbe coupant la courbe expérimentale dans les deux autres cas (cf. *Figures 7 et 9*).

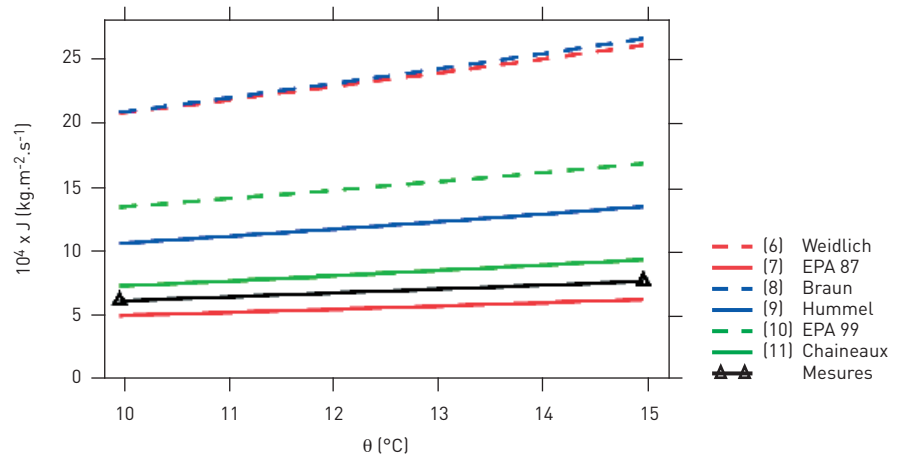
**FIGURE 9**

**Flux évaporatifs pour l'éthanol sous  $0,3 \text{ m/s}$  (essai 07)**  
Evaporation flows for ethanol under  $0.3 \text{ m/s}$  (test 07)



**FIGURE 10**

**Flux évaporatifs pour le n-hexane sous  $0,9 \text{ m/s}$  (essai 09)**  
Evaporation flows for n-hexane under  $0.9 \text{ m/s}$  (test 09)



**FIGURE 11**

**Flux évaporatifs pour le n-hexane sous  $0,3 \text{ m/s}$  (essai 10)**  
Evaporation flows for le n-hexane under  $0.3 \text{ m/s}$  (test 10)

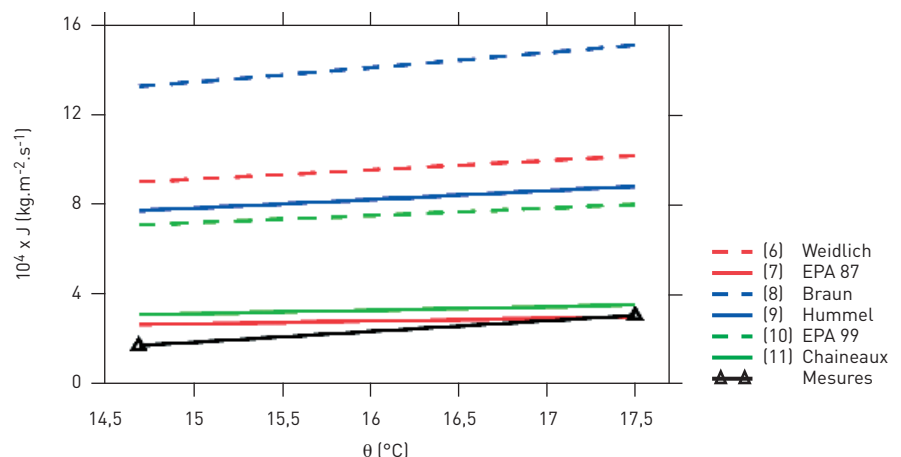




TABLEAU IV

**Formules de prédiction du flux évaporatif**  
**Evaporation flow forecasting formulae**

Auteurs	Formule	N°	Aire de la source (m <sup>2</sup> )
Berton et al. [3]	$J = 87,84 \cdot 10^{-3} \frac{(U + 0,6) F \sqrt{M}}{P}$	(5)	0,0020
Weidlich et al. [4]	$J = 0,0111 \frac{U^{0,96} D^{0,19} M F}{L^{0,04} v^{0,15} R T}$	(6)	0,0306
EPA 87 [5]	$J = 78,85 \cdot 10^{-6} U^{0,78} M^{2/3} F / T$	(7)	0,065 1,49 2,97
Braun et al. [6]	$J = 2,577 \cdot 10^{-6} M F U^{0,625}$	(8)	0,0195
Hummel et al. [7]	$J = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{M F}{R T} \sqrt{\frac{D U}{L}}$	(9)	-
EPA 99 [8]	$J = 211,3 \cdot 10^{-6} U^{0,78} M^{2/3} F / T$	(10)	0,065 1,49 2,97
Chaîneaux et al. [9]	$J = 22,01 \cdot 10^{-3} M^{0,4} U F / P$	(11)	1,00

TABLEAU V

**Écarts relatifs moyens entre les mesures et deux formules de prévision du flux évaporatif**  
**Mean relative deviations between evaporation flow measurements and 2 forecasting formulae**

Essai	Liquide	U (m/s)	e moy (%)	
			Formule (7) EPA 87 [5]	Formule (11) CHAINEAUX et al. [9]
01 et 05	Acétone	0,9	20,1	29,0
04 et 06	Acétone	0,3	14,5	25,9
07	Éthanol	0,3	23,2	60,0
08	Éthanol	0,9	30,7	23,0
09	n-hexane	0,9	18,7	19,7
10	n-hexane	0,3	21,0	41,8
Moyenne			21,4	33,2

Pour chaque formule de prévision du flux évaporatif un écart relatif, en valeur absolue et en pourcentage, entre le flux prédit  $J_{pred}$  et le flux mesuré  $J_{mes}$  peut être défini, à la température  $\theta$ , par la relation :

$$e(\theta) = \frac{100 \times |J_{pred}(\theta) - J_{mes}(\theta)|}{J_{mes}(\theta)} \quad (12)$$

La valeur moyenne,  $e_{moy}$ , de cet écart relatif, sur la plage de température couverte par chaque essai, est reportée au **Tableau V** pour les deux formules de prévision EPA 87 (7) et

CHAINEAUX (11). L'écart par rapport aux mesures de la formule (11) est inférieur à celui de la formule (7) dans le cas de l'essai 08. Il est plus grand pour les cinq autres essais et peut atteindre 60 % dans le cas de l'essai 07. En moyenne sur tous les essais l'écart relatif est de 21 % pour la formule (7) et de 33 % pour la formule (11).

On notera que la formule (11) a été établie à partir des résultats des mesures effectuées dans cette étude. La comparaison réalisée ci-dessus ne constitue

donc pas une validation indépendante de cette équation. La formule initiale de l'EPA [5] (7) est la seule parmi les relations pré-existantes à fournir des valeurs de flux massique d'évaporation proches des flux expérimentaux de la présente étude.

**INFLUENCE DE LA GÉOMÉTRIE DE LA SURFACE DE CONTACT**

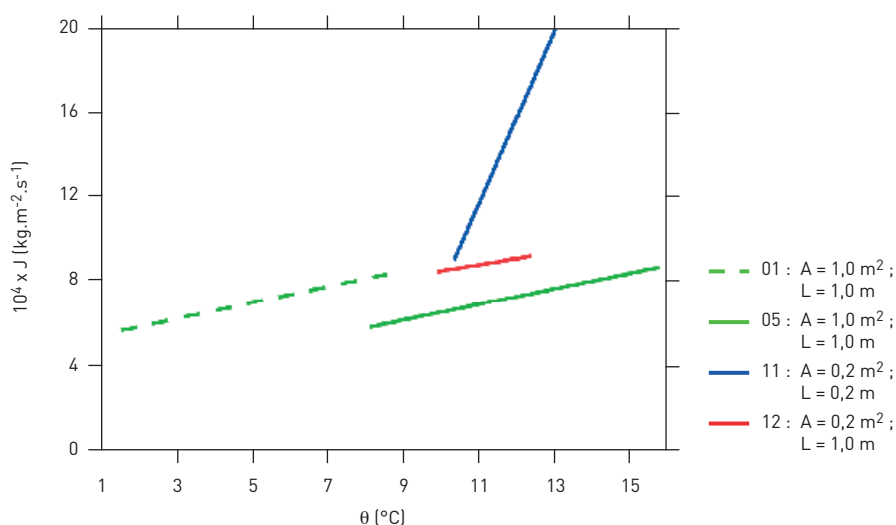
La **Figure 12** présente les flux évaporatifs mesurés pour les essais 01, 05, 11 et 12 dans lesquels a varié la géométrie de la surface de contact entre le liquide volatil et l'air. Tous ces essais portent sur un bac plein, sans ridelles, rempli d'acétone et soumis à un écoulement d'air de 0,9 m/s.

La diminution de l'aire de contact A de 1 à 0,2 m<sup>2</sup> entraîne un accroissement du flux évaporatif, dans une proportion qui dépend fortement de l'orientation de la source par rapport à l'écoulement. Lorsque la source rectangulaire à aire réduite est disposée longitudinalement, en conservant la longueur L de la surface de contact, mesurée selon la direction de l'écoulement (passage de l'essai 05 à l'essai 12), l'accroissement du flux évaporatif est d'environ 27 %. Lorsque la plaque de recouvrement est placée transversalement, faisant baisser la longueur L de 1 à 0,2 mètre (passage de l'essai 05 à 11), le flux évaporatif augmente en moyenne d'environ 103 % et devient par ailleurs plus sensible aux valeurs de la température de surface du liquide.

La différence entre les flux évaporatifs mesurés à aire de contact constante pour une disposition longitudinale et pour une disposition transversale s'explique vraisemblablement de la façon suivante. Au fur et à mesure de sa progression au-dessus de la source, l'air de balayage se charge peu à peu en vapeurs de la substance volatile, ce qui provoque une diminution continue de l'écart entre la pression de vapeur saturante et la pression partielle locale en substance dans l'air. Le flux évaporatif local tend donc à diminuer de l'arête amont de la source jusqu'à l'arête aval. Le flux global, sur lequel portent les mesures, est la moyenne des flux évaporatifs locaux et est d'autant plus affecté que la longueur de la source, mesurée selon la direction de l'écoulement, est grande.

FIGURE 12

Flux évaporatifs mesurés pour différentes géométries de la surface de contact  
Evaporation flows measured for different contact surface geometries



INFLUENCE DE REBORDS AUTOUR DE LA SURFACE DE CONTACT

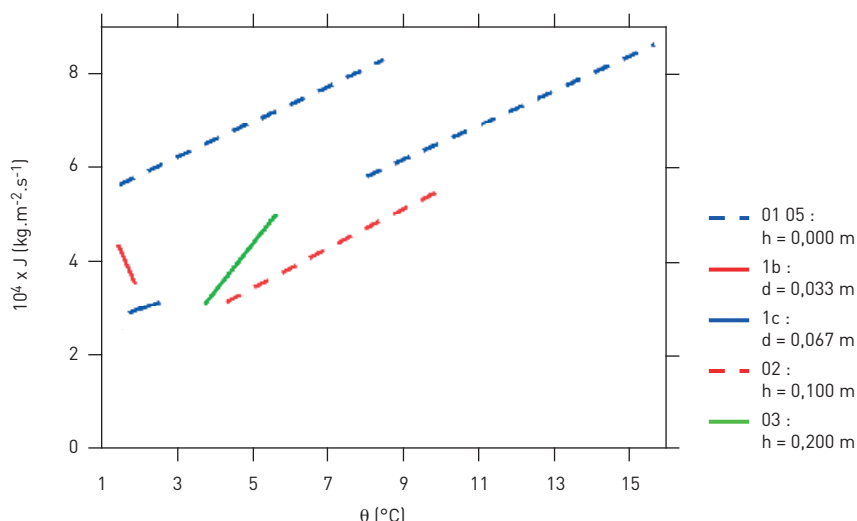
La Figure 13 présente les flux évaporatifs mesurés pour les essais 01, 05, 1b, 1c, 02 et 03 dans lesquels a varié la hauteur des rebords entourant la surface de contact entre le liquide volatil et l'air de balayage. Tous ces essais portent sur un bac d'aire 1 m², contenant de l'acétone et soumis à un écoulement d'air de 0,9 m/s. Les essais 01 et 05 correspondent à la configuration bac plein (cf. Figure 1a) et donc à une hau-

teur de rebords nulle. Dans les essais 1b et 1c, le bac est partiellement rempli (cf. Figure 1b) et le liquide se trouve à une profondeur d en-dessous du plancher respectivement égale à 0,033 et 0,067 mètre. Les essais 02 et 03 ont été effectués bac plein muni de ridelles de hauteur h égale à 0,1 et 0,2 mètre (cf. Figure 1c).

La Figure 13 fait apparaître dans tous les cas une baisse notable du flux évaporatif en présence de rebords autour de la surface de contact. Lorsque le bac est

FIGURE 13

Flux évaporatifs mesurés pour différents rebords autour de la surface de contact  
Evaporation flows measured for different edges surrounding the contact surface



partiellement rempli la diminution du flux par rapport à l'essai 01 est d'environ 32 % pour une dépression d égale à 0,033 mètre et de 49 % pour une dépression de 0,067 mètre. En présence de ridelles la réduction du flux est voisine pour les deux hauteurs de rebords testées : environ 47 % par rapport à l'essai 01 pour h égal à 0,1 mètre et 42 % pour h égal à 0,2 mètre.

Les mesures permettent donc de mettre en évidence l'effet important de la présence de rebords sur le flux évaporatif. Le nombre réduit de mesures disponibles dans chacune des deux configurations d'essai ne permet toutefois pas l'élaboration d'une formule de correction du flux évaporatif en fonction de la hauteur des rebords.

CONCLUSION

La quantification des émissions de polluant constitue une étape importante pour la maîtrise des risques en hygiène du travail. Cette étude a porté sur l'évaporation d'un liquide volatil au travers d'une surface libre laissée en contact avec l'air. Les mesures ont été effectuées dans des conditions s'approchant de situations pouvant se présenter à l'intérieur de locaux de travail : aire de la source égale à 1 m² et vitesse d'air au niveau de la surface comprise entre 0,3 et 0,9 m/s. Trois liquides volatils différents ont été étudiés.

Les valeurs du flux massique d'évaporation obtenues varient fortement selon la nature du liquide volatil, la vitesse d'air au niveau de la surface et la température du liquide. Une comparaison avec les formules de prévision disponibles dans la littérature a montré que parmi les relations pré-existantes aux mesures, seule la formule initiale de l'EPA [5] fournit des valeurs du flux évaporatif proches des résultats expérimentaux.

Des essais complémentaires indiquent que le flux évaporatif est sensible à la dimension de la source dans la direction de l'écoulement et à la présence de rebords autour de la surface de contact du liquide avec l'air.

Reçu le : 02/06/2008

Accepté le : 22/07/2008

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] TRIOLET J. – Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004. Hygiène et Sécurité du Travail, ND 2230-199-05, 2005, **199**, pp. 65-97.
- [2] LECLER M.-T., SUBRA I., NICOT T., HECHT G. – Évaluation des débits d'émission de COV. Application à un secteur industriel. Hygiène et Sécurité du Travail, ND 2275-208-07, 2007, **208**, pp. 41-59.
- [3] BERTON A., BRATS G. – Vitesse d'évaporation. Cahiers de Notes Documentaires, ND 507-45-66, 1966, **45**, pp. 275-281.
- [4] WEIDLICH U., GMEHLING J. – Expositionsabschätzung. Ein Methodenvergleich mit Hinweisen für die praktische Anwendung. Bundesanstalt für Arbeitsschutz Forschung Fb 488, Bremerhaven, Wirtschaftsverlag NW, 1986.
- [5] U.S. Environmental Protection Agency – Technical guidance for hazard analysis. Emergency planning for extremely hazardous substances. Report N° EPA-OSWER-88-0001, Appendix G, Washington, EPA, 1987.
- [6] BRAUN K.O., CAPLAN K.J. – Evaporation rate of volatile liquids. Report N° EPA/744-R-92-001, NTIS-PB92-232305, Springfield, National Technical Information Service, 1989.
- [7] HUMMEL A.A., BRAUN K.O., FEHRENBACHER M.C. – Evaporation of a liquid in a flowing airstream. American Industrial Hygiene Association Journal, 1996, **57**, pp. 519-525.
- [8] U.S. Environmental Protection Agency – Risk management program guidance for offsite consequence analysis. Report N° EPA-550-B-99-009, Appendix D, Washington, EPA, 1999.
- [9] CHAINEAUX J., JAMOIS D., BONNETP., LAURENTM., DEGAUGUED., MEUNIER P., BRICOUT P. – Étude du débit d'évaporation et de la concentration atmosphérique d'un composé organique volatil (COV). Version 2. Rapport d'étude N° 70215, Verneuil-en-Halatte, INERIS, 2006.
- [10] MACKAY D., MATSUGU R.S. – Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1973, **51**, pp. 434-439.
- [11] GMEHLING J., WEIDLICH U., LEHMANN E., FRÖHLICH N. – Verfahren zur Berechnung von Luftkonzentrationen bei Freisetzung von Stoffen aus flüssigen Produktgemischen. Teil 1. Staub - Reinhaltung der Luft, 1989, **49**, pp. 227-230.
- [12] GMEHLING J., WEIDLICH U., LEHMANN E., FRÖHLICH N. – Verfahren zur Berechnung von Luftkonzentrationen bei Freisetzung von Stoffen aus flüssigen Produktgemischen. Teil 2. Staub - Reinhaltung der Luft, 1989, **49**, pp. 295-299.
- [13] GRAY D.C. – Solvent evaporation rates. American Industrial Hygiene Association Journal, 1974, **35**, pp. 695-710.
- [14] NIELSEN F., OLSEN E., FREDENSLUND A. – Prediction of isothermal evaporation rates of pure volatile organic compounds in occupational environments. A theoretical approach based on laminar boundary layer theory. Annals of Occupational Hygiene, 1995, **39**, 4, pp. 497-511.
- [15] LENNERT A., NIELSEN F., BREUM N.O. – Evaluation of evaporation and concentration distribution models. A test chamber study. Annals of Occupational Hygiene, 1997, **41**, 6, pp. 625-641.
- [16] HEINSOHN R.F. – Industrial ventilation. Engineering principles. New York, Wiley-Interscience, 1991, 699 p.
- [17] DRIVAS P.J. – Calculation of evaporative emissions from multicomponent liquid spills. Environmental Science & Technology, 1982, **16**, 10, pp. 726-728.
- [18] JAYJOCK M.A. – Back pressure modeling of indoor air concentrations from volatilizing sources. American Industrial Hygiene Association Journal, 1994, **55**, pp. 230-235.
- [19] INRS – Acétone. Fiche toxicologique FT 3. Paris, Institut National de Recherche et de Sécurité, 2003, 4 p.
- [20] BONNARD N., FALCY M., JARGOT E. – Éthanol. Fiche toxicologique FT 48. Paris, Institut National de Recherche et de Sécurité, 2007, 8 p.
- [21] BONNARD N., BRONDEAUM.-T., FALCY M., PROTOIS J.-C., SCHNEIDER O. – Hexane. Fiche toxicologique FT 113. Paris, Institut National de Recherche et de Sécurité, 2005, 8 p.
- [22] COURTOIS B. – Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. ED 984. 2<sup>e</sup> éd, Paris, Institut National de Recherche et de Sécurité, 2007, 20 p.
- [23] PERRY R.H., GREEN D.W., MALONEY J.O. – Perry's chemical engineers' handbook. 7<sup>e</sup> éd. New York, McGraw-Hill, 1997.