

# ВИМІРЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕЧОВИН

УДК 681.2:532.64

## ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН НА ОСНОВІ ВИМІРЯНОГО МАКСИМАЛЬНОГО ТИСКУ В ГАЗОВОМУ МЕНІСКУ

© 1997, І.С.Кісіль

*Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу*

*Детально проаналізована методика визначення поверхневого натягу рідин методом максимального тиску в газовому меніску. Показано, що цей тиск залежить і від крайового кута змочування досліджуваною рідиною матеріалу капіляру. Приведені методика і результати розрахунку геометричних розмірів газового меніска в момент максимального тиску в ньому, а також поліноміальні залежності для визначення поверхневого натягу на основі виміряного максимального тиску.*

Значне розширення сфери застосування поверхнево-активних речовин (ПАР) у різних галузях народного господарства, а також розробка і промисловий випуск нових ефективніших ПАР вимагають паралельної розробки нових методів і засобів контролю якості розчинів з використанням ПАР із врахуванням властивостей середовища і умов, де і при яких ці розчини повинні використовуватися.

Одним із параметрів, який характеризує якість розчинів ПАР, а також залежить від концентрації ПАР в розчинах, є поверхневий натяг (ПН), що має місце на границі розділу між цим розчином і навколишнім повітрям. Наприклад, використання ПАР у технологічних процесах виробництва барвників і миючих засобів, очистки поверхонь механічних деталей і тканин від забруднень вимагає безперервного контролю за концентрацією ПАР в технологічних розчинах. Причому за оптимальну концентрацію відповідного ПАР у технологічному розчині приймають таку його концентрацію, збільшення якої вже або не призводить до суттєвого зменшення ПН, або не перевищує критичної концентрації мицелюутворення.

З іншого боку, розширення сфери застосування ПАР створює загрозу забруднення через стічні води навколишньої гідросфери. Саме ПН є тим параметром, який найбільш швидко і легко дає змогу виявити наявність будь-яких ПАР в стічних водах, включаючи і концентрації, які є

меншими від гранично допустимих концентрацій.

Все вищеописане підкреслює актуальність розробки надійних методик та приладів для вимірювання ПН в реальному діапазоні його зміни від 15 до 75 мН/м.

У науково-дослідній лабораторії «Методи та прилади вимірювання фізико-хімічних параметрів», яка створена при Івано-Франківському державному технічному університеті нафти і газу, розроблені різні методики і прилад ППНЛ-1 для вимірювання ПН розчинів ПАР на границі їх розділу з повітрям.

Визначення ПН  $\sigma$  на границі розділу між повітрям і досліджуванним розчином ПАР за допомогою приладу ППНЛ-1 здійснюється на основі виміряного максимального тиску  $P_{\max}$  в газовому меніску під час утворення повітряного пухирця із каліброваного отвору вертикально зануреного в розчин на глибину  $H$  капіляра.

Строгою залежністю між значенням  $\sigma$  і виміряним тиском  $P_{\max}$  є така [3]:

$$\sigma = R_0 \cdot [P_{\max} - \Delta\rho \cdot g \cdot (H + z_0)] / 2, \quad (1)$$

де  $R_0$  і  $z_0$  - відповідно радіус кривизни газового меніска в його вершині і відстань від неї до нижнього торця капіляра в момент максимального тиску,  $\Delta\rho$  - різниця густин досліджуваного розчину і повітря в меніску,  $g$  - прискорення земного тяжіння.

Оскільки значення параметрів  $R_0$  і  $z_0$  в момент максимального тиску в газовому меніску практично визначити неможливо, то залежність (1) потрібно замінити іншою, параметри в правій частині якої піддавалися б або попередньому визначенню, або вимірюванню в момент максимального тиску. З цією метою був проведений аналіз впливу різних чинників на значення параметрів  $R_0$  і  $z_0$  в процесі утворення газового меніска на нижньому торці капіляра, а також відомих наближених залежностей для розрахунку значення  $\sigma$  на основі вимірюваного  $P_{\max}$ . [2, 5-8]. У результаті встановлено, що на параметри  $R_0$  і  $z_0$  впливають крайовий кут змочування досліджуванним розчином матеріалу капіляра  $\theta$  на границі з повітрям, який є в меніску; радіус вихідного отвору каліброваного капіляра  $r_{\text{вх}}$ ; фізико-хімічні властивості досліджуваного розчину, які характеризуються капілярною сталюю  $a^2 = \sigma / (\Delta\rho \cdot g)$ .

З метою усунення впливу кута  $\theta$  на результати визначення  $\sigma$  на основі максимального тиску  $P_{\max}$  можна використовувати металеві капіляри, нижні торці яких мають «ножову» форму (рис.1,а), а в процесі вимірювання витримана така умова:

$$0 < \theta < 90 - \alpha + \gamma, \quad (2)$$

де  $\alpha$  - кут гостроти нижнього торця «ножового» капіляру,  $\gamma$  - кут між дотичною до поверхні меніска в точці його контакту з торцем і горизонтальною площиною торця капіляра через рідину в момент максимального тиску. У цьому випадку максимальний тиск у газовому меніску в процесі утворення пухирця наступатиме при перебуванні лінії контакту меніска з капіляром на його «ножовому» торці, а значення параметрів  $R_0$  і  $z_0$  будуть залежати тільки від  $a^2$ .

При використанні «товстостінних» капілярів, які переважно виготовляють із кварцового скла (рис.1б), для усунення впливу кута  $\theta$  на максимальний тиск необхідно, щоб вищевказаний кут  $\gamma$  у момент максимального тиску був більшим від кута  $\theta$ , тобто виконувалася така умова:

$$0 < \theta < \gamma. \quad (3)$$

Отже при використанні капілярів як з «ножовими», так і з «товстостінними» торцями необхідно перед проведенням вимірювань  $P_{\max}$  знати значення кутів  $\theta$ ,  $\gamma$  і  $\alpha$ . Якщо значення кута  $\theta$  можна визначити за допомогою відомих засобів [1], кут  $\alpha$  може бути заданим при виготовленні капіляра, то значення кута  $\gamma$ , яке може змінюватися в діапазоні  $90^\circ > \gamma > 0^\circ$  і залежить від вну-

трішнього радіуса капіляра  $r_{\text{вх}}$  і  $a^2$ , є наперед невідомим і методику його визначення та врахування при визначенні  $\sigma$  на основі вимірюваного  $P_{\max}$  необхідно розробити.

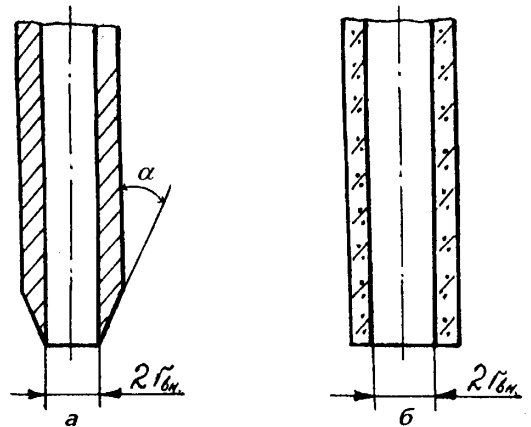


Рис.1. «Ножова» (а) і «товстостінна» (б) форми нижніх торців капілярів у приладах для вимірювання поверхневого натягу.

З цією метою був розроблений математичний опис процесу утворення газового меніска із вихідного отвору вертикального капіляра, що торкається поверхні рідини, у вигляді такої системи диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi}{dS^*} &= 2 + \beta \cdot z^* - \frac{\sin \varphi}{x^*}; \\ \frac{dx^*}{dS^*} &= \cos \varphi; \quad \frac{dz^*}{dS^*} = \sin \varphi, \end{aligned} \quad (4)$$

де  $\beta = R_0^2 / a^2$  - безрозмірний параметр, який характеризує форму меніска;  $S^* = S/a$ ,  $z^* = z/a$ ,  $x^* = x/a$  - відповідно безрозмірні довжина дуги меніска, відстані від горизонтальної ( $x$ ) і вертикальної ( $z$ ) осей координат до відповідної точки (т. А) на поверхні меніска;  $\varphi$  - кут між віссю  $z$  і радіусом кривизни поверхні меніска в точці А в площині, перпендикулярній до площини креслення (рис.2);  $R_0$  - радіус кривизни меніска в його вершині (т.0).

Розв'язок системи рівнянь (4) здійснювали методом Рунге-Кутта четвертого порядку. Задаючим параметром був параметр  $\beta$  ( $0.001 \leq \beta \leq 500$ ), а змінним - був вибраний приріст дуги  $\Delta S^*$ .

З метою визначення геометричних розмірів меніска в момент максимального тиску в ньому був розроблений відповідний алгоритм, суть якого полягає в тому, що одночасно розраховували параметри поверхонь трьох менісків для  $\beta - \Delta\beta$ ,  $\beta$  і  $\beta + \Delta\beta$ , що моделює три послідовні стани

процесу росту одного меніска. Після  $\varphi \geq 90^\circ$  ( $\gamma < 90^\circ$ ) для кожного приросту  $\Delta S^*$  визначали безрозмірний надлишковий тиск у кожному із вказаних менісків за такою залежністю:

$$\Delta P_i^* = \Delta P_i / (\Delta p \cdot g \cdot R_{0i}) = 2 / \beta_i + z_i^*, \quad (5)$$

де  $i=1; 2; 3$  - номер відповідного меніска.

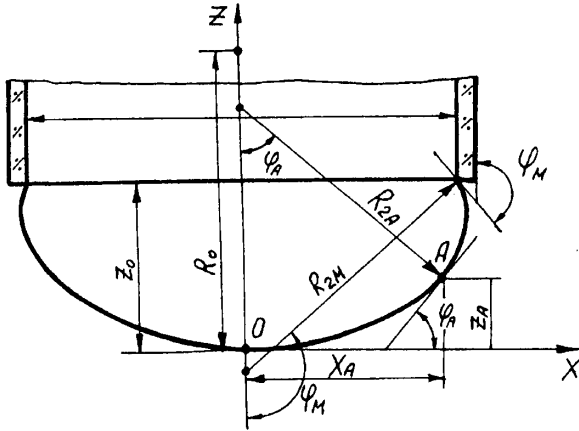


Рис. 2. Меніск у момент максимального тиску в ньому.

Якщо наступить момент, коли  $\Delta P_1^* < \Delta P_2^* > \Delta P_3^*$ , то це означає, що в меніску на даному етапі його росту матиме місце максимальний надлишковий тиск  $P_{\max}^* = \Delta P_2^*$ , а отримані параметри  $\varphi_M$ ,  $\chi_M^*$  і  $z_M^*$  характеризують цей меніск у даний момент для заданого значення  $\beta$ .

Результати розрахунків кутів  $\varphi_M$  і  $\gamma=180-\varphi_M$  у момент максимального тиску в меніску для різних  $\beta$ , а також значення безрозмірних параметрів  $\Delta p \cdot g \cdot r_{\text{вн.}} / P_{\max}$  і  $\sigma / (r_{\text{вн.}} \cdot P_{\max})$  наведені в табл. 1.

Дані з табл. 1 дають можливість після проведення вимірювання  $P_{\max}$ , розрахунку параметра  $\Delta p \cdot g \cdot r_{\text{вн.}} / P_{\max}$  і знаходження за допомогою табл. 1 відповідного йому  $\gamma$  з урахуванням відомих значень кутів  $\theta$  і  $\alpha$  перевірити, чи залежності (2) або (3) справджуються, тобто чи виміряне значення  $P_{\max}$  можна взяти за основу для розрахунку значення  $\sigma$ . В іншому випадку необхідно змінити або форму нижнього торця капіляра, або використати капіляр з іншим радіусом вихідного отвору  $r_{\text{вн.}}$  з метою досягнення умов, вказаних залежностями (2) або (3).

Окрім вказаних параметрів у процесі розрахунків були також отримані значення безрозмірних параметрів  $R_0/r_{\text{вн.}}$  і  $z/r_{\text{вн.}}$  в момент мак-

симального тиску в меніску, що дало можливість розрахувати такі безрозмірні параметри, як  $\Delta p \cdot g \cdot r_{\text{вн.}} / P_{\max}$  і  $\sigma / (r_{\text{вн.}} \cdot P_{\max})$ , які були апроксимовані у вигляді таких поліноміальних залежностей різного порядку ( $n=1 \dots 9$ ):

$$\sigma / (r_{\text{вн.}} \cdot P_{\max}) = \sum_{i=0}^n C_i \cdot (\Delta p \cdot g \cdot r_{\text{вн.}} / P_{\max})^i, \quad (6)$$

де  $C_i$  - постійні коефіцієнти, значення яких наведені в табл. 2.

Таблиця 1

Куты контакту меніска з торцем капіляра в момент максимального тиску

$\beta$	$\varphi_M$ , кут. град.	$\gamma$ , кут. град.	$\Delta p g r_{\text{вн.}} / P_{\max}$
0.001	90.03	89.97	0.001
0.007	90.20	89.80	0.003
0.040	91.15	88.85	0.019
0.100	92.86	87.14	0.047
0.200	95.75	84.29	0.088
0.300	98.51	81.49	0.123
0.400	101.26	78.74	0.154
0.500	103.94	76.06	0.181
0.600	106.54	73.46	0.205
0.700	109.04	70.96	0.226
0.800	111.44	68.56	0.244
0.900	113.76	66.24	0.261
1.000	115.94	66.06	0.275
1.100	118.08	61.92	0.289
1.300	121.93	58.07	0.311
1.500	125.46	54.54	0.331
1.700	128.58	51.42	0.347
1.900	131.39	48.61	0.362
2.100	133.91	46.09	0.376
2.300	136.26	43.74	0.388
2.600	139.20	40.80	0.405
3.000	142.61	37.39	0.425
3.300	144.77	35.23	0.439
3.800	147.78	32.22	0.461
4.300	150.24	29.76	0.481
5.000	153.03	26.97	0.506
6.000	156.04	23.96	0.539
7.200	158.74	21.26	0.573
8.600	161.03	18.97	0.608
10.00	162.76	17.24	0.639
20.00	168.50	11.50	0.795
40.00	172.08	7.92	0.964
80.00	174.26	5.74	1.142
500.0	177.07	2.93	1.628

В табл. 2 також подані найбільші відносні похибки в точці  $\epsilon$  вказаних поліноміальних залежностей для  $\Delta p \cdot g \cdot r_{\text{гн.}} / P_{\text{max.}} \leq 0.58$ .

У роботі [4] описаний аналіз методичних похибок відомих наближених залежностей для розрахунку  $\sigma$ , в яких відсутні параметри  $R_0$  і  $z_0$ , а також поданих вище залежностей (6), рекомендовані діапазони використання цих залежностей.

Відмітимо високу точність і зручність залежностей Фестеля [6], Шредінгера [7] і наведених вище поліномів, починаючи з 3-ї степені і вище. Висока точність і значно менша зручність властива залежностям Дугне [5], таблицям Сагдена [8] і, на їх основі розробленим, таблицям Волкова і Воляка [2].

Таблиця 2

Значення постійних коефіцієнтів  $C_i$  поліноміальних залежностей (6) для  $\Delta p \cdot g \cdot r_{\text{гн.}} / P_{\text{max.}} \leq 0.58$ 

n	$C_0$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$\epsilon$
3	0.5	-0.3020	-0.3144	0.3165				0.0043
4	0.5	-0.3417	0.0532	-0.7697	1.0			0.0010
5	0.5	-0.3415	0.0508	-0.7574	0.975	0.0188		0.0006
6	0.5	-0.3268	-0.2688	1.6793	-7.5708	13.8172	-8.3464	0.0002

Функціональна блок-схема приладу ППНЛ-1, який реалізує вказаний метод максимального тиску, зображена на рис.3 і містить мікропроцесор МК, пневматичний блок ПБ, пневмоперемикач ПП, вузол 1 для занурення вимірювального капіляра К в досліджувану рідину на задану глибину Н, термостат 2 для задання відповідної температури досліджуваної рідини, вузол 3 для підйому термостата до моменту торкання нижнього торця капіляра К з поверхнею досліджуваної рідини, а також пневмоелектроперетворювач ПДП-10МД з діапазоном вимірювання тиску від 0 до 500 Па.

Блок ПБ своєю чергою має змінний пневматичний дросель ДЗ1 для задання оптимального режиму роботи пневматичного стабілізатора «Стаб.», дві пневматичні ємності V1 і V2 для зменшення пульсації стабілізованого тиску до  $\pm 1$  Па, безпосередньо стабілізатор тиску «Стаб.», постійний пневматичний дросель ДП1, а також змінний пневматичний дросель ДЗ2 для задання режиму утворення повітряних пухирців із капіляра К. Задання значення стабілізованого тиску для роботи пневматичної вимірювальної схеми приладу і утворення повітряних пухирців із вихідного отвору капіляра К в досліджувану рідину на глибині Н здійснюється підбором певної ваги поплавка 4 і площі вихідного отвору стабілізатора «Стаб.».

Характерною конструктивною особливістю пневмоперемикача ПП є те, що пневматичні лінії, які з'єднані між собою певним чином в кожному із чотирьох положень ПП, у розімкненому стані є герметично роз'єднаними від атмосфери.

Електрична схема приладу ППНЛ-1 містить такі основні блоки, як: блок стабілізованого електричного живлення БЖ; блок вимірювального підсилювача і запам'ятовування максимального значення постійної напруги БВПЗ, яке прямопропорційне тискові  $P_{\text{max}}$ ; блок автоматики БА, який керує процесом підготовки інших блоків приладу до запам'ятовування значення  $P_{\text{max}}$  і безпосередньо запам'ятовування цього значення після натискування кнопки КЗ; блок цифрової індикації вимірюваного значення  $P_{\text{max}}$ . БЦІ  $P_{\text{max}}$ ; блок цифрової індикації часу існування досліджуваного повітряного меніска БЦІ  $\tau$ ; мікропроцесорний блок МП для розрахунку значення  $\sigma$  на основі вимірюваного значення  $P_{\text{max}}$  за допомогою відповідної залежності з врахуванням значень Н,  $\Delta p$  і g.

З метою підвищення точності визначення  $\sigma$  в приладі ППНЛ-1 передбачається перед кожним вимірюванням  $P_{\text{max}}$  здійснювати тестування пневмоелектроперетворювача тиску ПДП-10МД подачею йому на вхід атмосферного тиску (пол. «Рег.0» ПП) і вихідного тиску пневмостабілізатора «Стаб.» (пол. «Рег.∇» ПП), а також відтворення цих значень блоком БЦІ  $P_{\text{max}}$  приладу з врахуванням значень Н,  $\Delta p$  і g за допомогою потенціометрів «Рег.0» і «Рег.∇».

За допомогою приладу ППНЛ-1 можна визначити ПН чистих однокомпонентних рідин, рівноважні значення ПН розчинів ПАР, а також одержати часові залежності ПН розчинів ПАР для різних концентрацій.

Технічні характеристики приладу ППНЛ-1 наведені в табл.3.

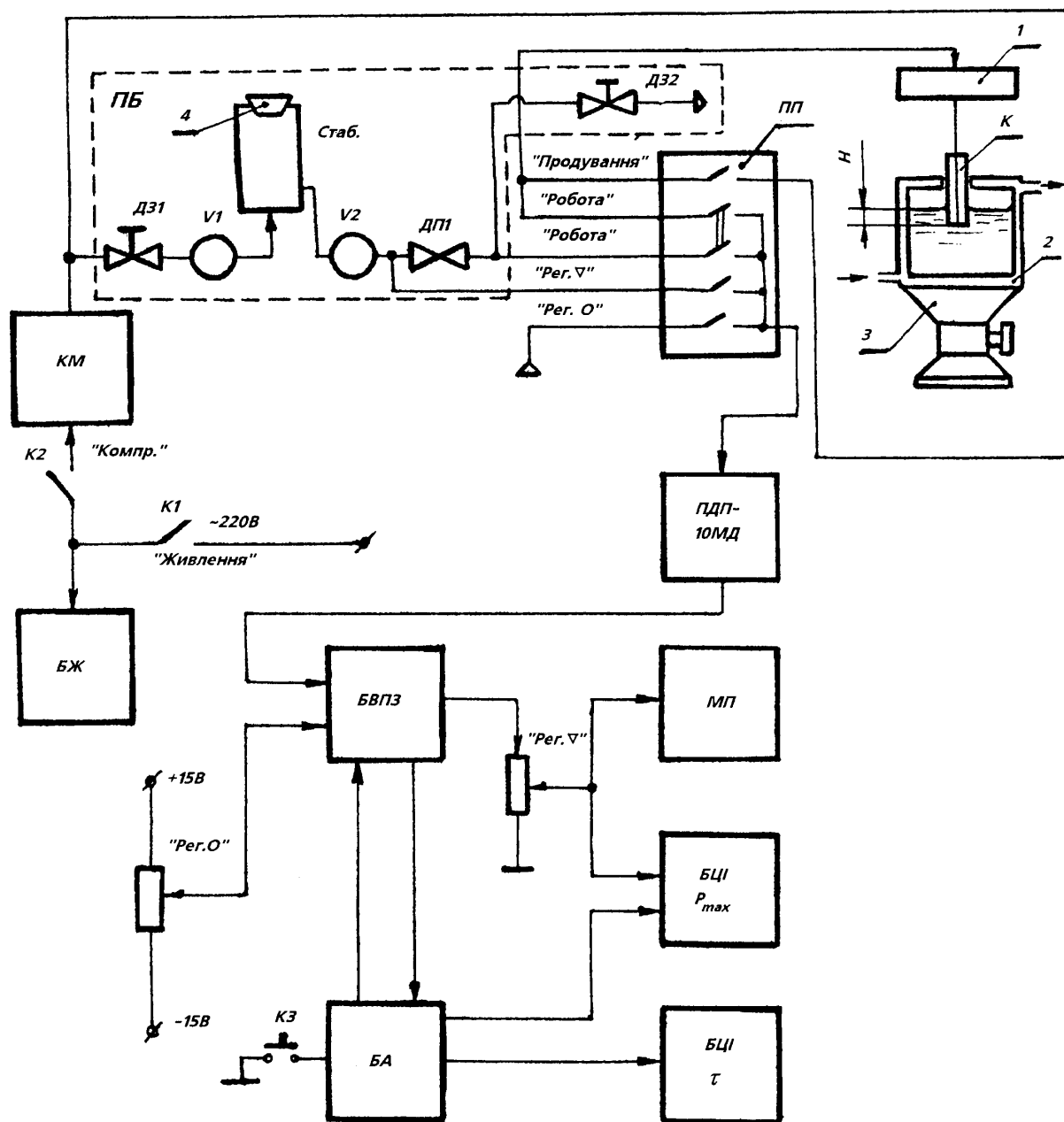


Рис.3. Функціональна блок-схема приладу ППНЛ-1.

Таблиця 3

## Технічні характеристики приладу ППНЛ-1

Назва параметра	Діапазон зміни
Діапазон вимірювання поверхневого натягу рідин, мН/м	від 15 до 75
Основна приведена похибка вимірювання, %	1.5
Температура проби досліджуваної рідини, °С	від кімнатної до 95
Діапазон часу між двома утвореннями повітряних пухирців, с	від 3 до 5999
Динамічна в'язкість досліджуваних рідин, сПз, не більше	1000
Габаритні розміри, мм, не більше	300×300×340
Маса, кг, не більше	15

1. Быховский А.И. Растекание. К., 1983. 2. Волков Б.Н., Воляк Л.Д. К вопросу о расчете капиллярной постоянной // Журн. физ. хим. 1972. Т. 46. N4. С.1025-1026. 3. Кисиль И.С., Фабри Л.П. Учет влияния формы менска на результаты измерения поверхностного натяжения по методу максимального давления в газовом пузырьке // Журн. физ. хим. 1974. Т.48. N7. С.1532-1533. 4. Кисиль И.С., Малько А.Г., Дранчук М.М. О точности измерения поверхностного натяжения по методу максимального давления в газовом пузырьке // Журн. физ. хим. 1981. Т. 55. N2.

С.318-326. 5. Dugne J. Mesure de la tension superficielle par la methode de la pression maximale de bulle / Rapport CEA-R-4240. Paris: Gif-sur-Yvette, 1971. 6. Feustel R. Uber Kapillaritatskonstanten und ihre Bestimmung nach der Methode des Maximaldruckes kleiner Blasen // Ann. der Physik. 1905. T. 16. S.61-92. 7. Schrodinger E. Notiz uber der Kapillardruck im Gasblasen // Ann. der Physik. 1915. T. 46. S.413-418. 8. Sugden S. The determination of surface tension from the maximum pressure in bubbles. Part I. // J. Chem. Soc. 1922, Vol. 121. P.858-866.

УДК 541.1+681.2

## ВИЗНАЧЕННЯ КРАЙОВОГО КУТА ЗМОЧУВАННЯ НА ГРАНИЦІ РОЗДІЛЕННЯ ТВЕРДЕ ТІЛО-РІДИНА МЕТОДОМ МАКСИМАЛЬНОГО ТИСКУ В ГАЗОВОМУ ПУХИРЦІ

© 1997, Р.Т.Боднар

Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу

*В статті проаналізовано переваги і недоліки різних методів визначення крайового кута змочування. Вибрано визначення крайового кута змочування за методом максимального тиску в газовому пухирці, утвореного в досліджуваній рідині в контакт з досліджуваним твердим тілом. З цією метою математично змодельовано на основі рівняння Лапласа форму пухирця, яка пов'язана з тиском всередині пухирця і з крайовим кутом змочування. Одержані диференціальні рівняння розв'язано за методом Рунге-Кутта, а чисельні результати розв'язку були зведені до простої аналітичної залежності косинуса крайового кута змочування від максимального тиску в пухирці.*

Явище адгезії та змочування має важливе значення в багатьох процесах, а саме поліграфії, фарбуванні, склеюванні, флотації, нанесенні покриттів, паянні, зварюванні, бурінні, нафтовидобуванні тощо. Параметром, який характеризує змочування, є крайовий кут змочування (ККЗ) на межі поділу трьох фаз: тверде тіло - рідина - газ. Чим меншим є ККЗ, тим краще відбуваються вищезгадані процеси. Інформація про величину ККЗ дає можливість ще на стадії розробки оптимально вибрати як рецептуру, так і компонентний склад розчинів, а також твердих тіл, які повинні входити в систему. Як бачимо вимірювання крайового кута змочування є актуальною проблемою, але, незважаючи на це, серійні прилади для вимірювання ККЗ в даний час відсутні. Дослідники в своїх експериментах користуються прямими вимірюваннями ККЗ на фотознімках крапель рідини на твердому тілі або за збільшеними зображеннями цих крапель за допомогою проектора на екран [2, 4, 9, 11]. Ці методи є прості, доступні, але не оперативні, дають інформацію тільки про дві точки із усього периметра

контакту краплі із твердим тілом, не дають можливості вивчати кінетику процесу і автоматизувати процес вимірювань. Величина ККЗ, визначена такими способами не має методичної похибки, а тільки інструментальну. Точність вимірювань, в принципі, визначається прецизійністю вимірювальних та оптичних вузлів. Але висока точність інструментів у цих методах і не потрібна, тому що периметр змочування та точка зходження контуру краплі з поверхнею підкладки (крапля рідини та підкладка з досліджуваного твердого тіла — дві компоненти взаємодіючої системи) не визначаються з достатньою точністю. Окрім того, різні значення ККЗ, у різних точках периметра змочування значно коливаються через енергетичну неоднорідність твердої поверхні, шорсткість поверхні, наявність механічних та хімічних забруднень [4, 9].

Останні чинники обмежують точність визначення ККЗ і іншими геометричними методами (наприклад, за вимірюванням висоти та діаметра в максимальному перерізі лежачої краплі). Але й у цьому випадку вимірювання