

МЕТРОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРИЛАДІВ І ВИМІРЮВАЛЬНИХ СИСТЕМ

УДК 541.1+681.2

АНАЛІЗ ВПЛИВУ ОСНОВНИХ ЧИННИКІВ НА ТОЧНІСТЬ ВИМІРЮВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РОЗЧИНІВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН МЕТОДОМ ВИТЯГУВАННЯ КІЛЬЦЯ

© 1997, Л.А.Витвицька, Й.М.Войчишин

Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу

Описаний аналіз основних специфічних складових похибки вимірювання поверхневого натягу розчинів поверхнево-активних речовин методом витягування кільця з досліджуваної рідини. Зокрема, розглянуто вплив зміни площі меніскової поверхні в процесі витягування кільця на величину поверхневого натягу розчину. Розрахована поправка для врахування цього впливу при різних висотах підняття кільця. Подано рекомендації для зменшення впливу негоризонтальності кільця на величину прикладеної до нього сили, через яку розраховується поверхневий натяг. Наведена методика отримання поправки для врахування ненульового кута змочування досліджуваною рідиною поверхні кільця.

Визначальним параметром при контролі якості розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР) є значення поверхневого натягу (ПН) на границі розділення рідина-газ або рідина-рідина. Серед великої кількості методів вимірювання ПН одним з основних є метод витягування з рідини горизонтально підвішеного кільця. Значення поверхневого натягу в цьому випадку розраховують за вимірним значенням прикладеної до кільця сили при певній висоті його підняття над нульовим рівнем незбуреної поверхні розділення фаз [3]. Класичний метод кільця передбачає вимірювання прикладеної сили в момент відривання кільця від поверхні розділення фаз, що призводить до руйнування останньої і виникнення значної (до 40%) похибки вимірювання ПН розчинів ПАР [5].

Удосконалений метод кільцевої тензометрії, описаний в [1], полягає у проведенні вимірювання до відривання кільця і досягнення максимуму прикладеної сили. До складу приладу, що реалізує даний метод, входить ЕОМ, яка керує процесом вимірювання і в пам'ять якої закладено залежності ПН від висоти підняття кільця та прикладеної сили для заданих розмірів кільця. Метрологічно атестувати розроблений

прилад порівнянням з результатами аналогічних вимірювань приладом вищого класу не можливо у зв'язку з відсутністю останнього. Тому для визначення похибки приладу використаний метод структурного аналізу, який полягає в розкладанні сумарної похибки на окремі складові, які визначають аналітично або експериментально.

У даній роботі поданий розрахунок основних специфічних складових похибки вимірювання ПН розчинів ПАР методом витягування кільця.

У процесі витягування кільця змінюється площа меніскової поверхні, утвореної кільцем, що впливає на загальну площу поверхні розділення фаз, на якій відбувається адсорбція ПАР, розчиненої в певного об'єму посудині. При цьому при постійних температурі і концентрації змінюється кількість адсорбованої речовини, що впливає на ПН. Мономолекулярні плівки, які утворюються на поверхні розчину внаслідок адсорбційних процесів, можуть перебувати у трьох станах: двомірного газу, конденсованому та щільно упакованому [2]. Стан плівки залежить від концентрації ПАР у розчині та від довжини гідрофобного вуглецевого радикала дифільної

молекули ПАР. При дослідженні розчинів ПАР різної концентрації та різної молекулярної ваги було встановлено, що найзначнішим є вплив зміни меніскової площі на ПН у випадку перебування плівки в станах двомірного газу або частково конденсованому, тобто коли концентрація ПАР не перевищує 1%. У цьому випадку збільшення площі при витягуванні кільця дає змогу більшій кількості молекул адсорбуватися на поверхні, що призводить до зниження ПН. Для врахування цього зниження необхідно, знайшовши поправку на зміну площі поверхні, ввести пропорційну поправку в вимірне значення ПН. Причому дану поправку необхідно вводити для рівноважного значення ПН, коли при певній концентрації ПАР в розчині наступила адсорбційна рівновага між адсорбованими на поверхні і залишеними в розчині молекулами адсорбтиву. Для знаходження чисельного значення цієї поправки було розраховано площу менісків S_m , утворених кільцем, і площу вільної поверхні S_v рідини в посудині при відсутності на ній кільця. Поправку знаходимо через відношення цих площ за формулою

$$\xi_S = \frac{S_m}{S_v}. \quad (1)$$

Площу S_m визначали сумуванням площ внутрішнього та зовнішнього менісків, які розраховували інтегруванням рівняння

$$\frac{dS^*}{dl^*} = 2\pi x^*, \quad (2)$$

де зірочкою позначені розмірні значення, які переведені в безрозмірні поділом на взятую відповідній степені капілярну сталу $a^2 = \sigma/(\Delta\rho \cdot g)$; σ - значення ПН; l^* - довжина дуги профілю меніскової поверхні; $\Delta\rho$ - різниця густин середовищ, поверхня розділення яких досліджується; g - прискорення вільного падіння; x^* - іддїдїа координата по осі X точок, які знаходяться на поверхні розділення фаз (вісь X збігається з рівнем незбуреної поверхні рідини, вісь Z - з вертикальною віссю симетрії кільця).

Для знаходження площі внутрішнього меніска чисельне інтегрування рівняння (2) відбувалось від точки внутрішнього меніска, яка знаходиться на осі Z, до лінії дотику даного меніска до поверхні кільця. Площу зовнішнього меніска розраховували інтегруванням рівняння (2) від лінії контакту меніска з поверхнею кільця до лінії переходу меніскової поверхні в незбурену поверхню розділення фаз.

Площу вільної поверхні S_v обчислювали через відомий радіус основи посудини $R_{\text{пос}}$, яка має циліндричну форму, за формулою

$$S_v = \pi R_{\text{пос}}^2. \quad (3)$$

За результатами розрахунку побудований графік (рис.1) залежності величини поправки від висоти підняття кільця при різних значеннях капілярної сталі для заданих розмірів кільця.

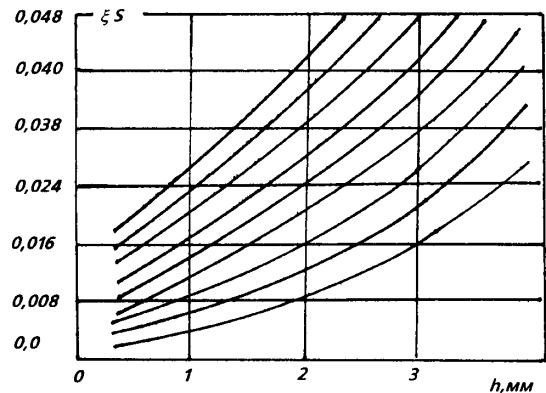


Рис.1. Залежність поправки на зміну площі менісків від висоти підняття кільця для $R=10,0$ мм, $r=0,25$ мм, $R_{\text{пос}}=45,0$ мм.

Скоректоване за зміною площі значення рівноважного ПН $\sigma_{\text{ск}}$ визначали за формулою

$$\sigma_{\text{ск}} = \sigma_{\text{вим}} (1 - \xi_S), \quad (4)$$

де $\sigma_{\text{вим}}$ - знайдене за вимірним значенням прикладеного до кільця зусилля значення ПН.

Точність вимірювання ПН методом витягування кільця значною мірою також залежить від негоризонтальності кільця. Тобто під час вимірювання кільце повинно лежати в строго горизонтальній площині, про що вказували Гаркінс і Джордан ще в 1930 р. [5]. Нахил кільця відносно горизонтальної поверхні досліджуваної рідини може бути зумовлений двома причинами: дріт, з якого зроблене тороїдальне кільце, не лежить в одній площині або площина кільця є негоризонтальною. Ця похибка може бути спричинена неправильним підвішуванням кільця або механічним пошкодженням і відноситися як до систематичних, так і до випадкових складових. Для уникнення систематичної складової даної похибки необхідно періодично здійснювати ретельний огляд кільця з перевіркою горизонтальності його площини. Для цього, як зазначено в [5], необхідно, встановивши кільце на дзеркальну плоску поверхню, досліджувати

просвіт між цією площиною і нижньою частиною кільця по всьому периметру останнього. У випадку виявлення просвіту необхідно легким натискуванням кільця в місці появи просвіту повернути площину кільця в горизонтальне положення.

Для дослідження похибки, зумовленої нахилом кільця, експериментально визначали залежність максимальної прикладеної до кільця сили від кута його нахилу. Дослідження проводили за допомогою торсійної ваги типу PRLT75 (границя вимірювання - 1 г, максимальна похибка - 0,1%), до коромисла якої підвішували кільце. Утримуюча нитка кільця у вигляді скоби згиналися так, щоб площина кільця не була горизонтальною. Кут відхилення від горизонталі визначали через виміряну за допомогою мікроскопа різницю висот між протилежними сторонами кільця в місцях приєднання утримуючої нитки. Із рис.2, де графічно зображені результати даних досліджень, випливає, що для невеликих значень кутів відхилення α відхилення ΔP значення максимальної сили від значення максимуму сили, отриманого при відсутності нахилу кільця, є прямо пропорційним квадратів кута нахилу.

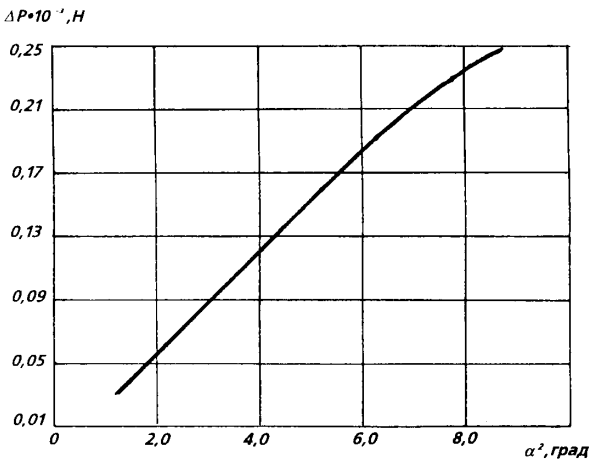


Рис. 2. Залежність зміни максимальної ваги піднятої рідини від квадрата кута відхилення кільця.

Із розрахунків, проведених на основі даних досліджень, було встановлено, що для того, щоб похибка, зумовлена нахилом кільця, була менша ніж 1,5 %, його нахил повинен бути меншим за 2,1 град. Для досягнення такого малого кута нахилу кут згину утримуючої нитки в точці підвісу кільця повинен бути якомога гострішим.

Застосування методу витягування кільця передбачає необхідність повного змочування рідиною поверхні кільця, тобто кут змочування повинен бути близьким до нуля, що досягається при виготовленні кільця з платини або її сплаву з іридієм. У випадку дослідження чистих рідин кут змочування не змінюється. Однак при визначенні ПН розчинів ПАР він може збільшуватися внаслідок адсорбції ПАР на поверхні кільця. Максимальне значення прикладеної сили при цьому зменшується. У випадку застосування методу відриву кільця це призводить до виникнення значної похибки вимірювання (до 15%) [5]. Для методу витягування кільця без його відриву відхилення від нуля кута змочування даватиме істотно меншу похибку, яка залежить від полярності досліджуваного розчину [3].

Адсорбція на границі тверде тіло-розчин відбувається активно у випадку різних полярностей поверхонь твердого тіла і розчинника, тобто гідрофільні тверді речовини добре адсорбують ПАР із неполярних рідин і, навпаки, всі неполярні гідрофобні речовини будуть добре адсорбувати ПАР із полярних рідин. Оскільки переважна більшість ПАР, які застосовують в різних галузях господарства, є розчинними на водній основі, то на полярному гідрофільному платиновому кільці ступінь адсорбції ПАР із полярного водного розчину буде досить низький і кут змочування його поверхні не перевищуватиме 2 град [4]. Ретельна обробка кільця (промивання в етиловому спирті і прожарювання над полум'ям спиртівки) перед початком досліджування кожної нової полярної рідини дає змогу не враховувати дану похибку.

У випадку дослідження неполярного розчину ПАР, молекули якої адсорбуються на поверхні кільця, потрібно вводити поправку на його гідрофобізацію. Як виявив Лункенхеймер [6], зменшення максимальної прикладеної сили при відомому ступені адсорбції на поверхні кільця пропорційне ПН розчину. Тому нами запропонована методика введення поправки, яка враховує ненульовий кут змочування кільця, згідно з якою спочатку необхідно визначити ступінь гідрофобізації кільця. Для цього вимірюється ПН дистильованої води спочатку за допомогою абсолютно чистого кільця (σ_1), а потім - того ж кільця, попередньо зануреного на 5 хвилин в досліджуваний розчин (σ_2). Якщо виміряні при цьому значення ПН відрізняються один від одного в десятих відсотках після коми (одиниці вимірювання ПН - мН/м), то кільце

гідрофобізується досліджуваним розчином. У виміряне після цього за допомогою даного кільця значення ПН досліджуваного розчину необхідно ввести поправку. Ступінь гідрофобізації кільця розраховують з відношення $(\sigma_1 - \sigma_2) / \sigma_1$, що і визначатиме поправку ненульового кута змочування.

Для розрахунку скоректованого значення ПН досліджуваного розчину запропонуємо формулу

$$\sigma_{с\text{к}} = \sigma_{\text{вим}} [1 - (\sigma_1 - \sigma_2) / \sigma_1], \quad (5)$$

де $\sigma_{\text{вим}}$ - значення ПН досліджуваного розчину, виміряне за допомогою кільця після попереднього повного його занурення в даний розчин.

Отже, вищенаведений аналіз основних специфічних складових похибки дає змогу

введенням поправок значно підвищити точність вимірювання ПН розчинів ПАР методом витягування кільця.

1. Витвицька Л.А., Кісіль І.С. Вимірювання поверхневого натягу розчинів поверхнево-активних речовин без руйнування поверхні розділу фаз // Коит.-вим. техніка. 1993. N51. С.91.
2. Волюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., 1982.
3. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. С.-Петербург, 1994.
4. Gifford W.A. The Effect of Contact Angle on Ring Tensiometry // J. Colloid Interf. Science. 1978. Vol.64. N3. P.588-591.
5. Harkins W.D., Jordan N.I. A Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension from the Maximum Pull on a Ring // J. Amer. Chem. Soc. 1930. Vol.52. N5. P.1751- 1770.
6. Lunkenheimer K. The Effect of Contact Angle on Ring Tensiometry: An Experimental Study // J. Colloid and Interface Science. 1989. Vol.131. N2. P.580-583.

УДК 532.61

МЕТРОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ РІЗНИХ МОДИФІКАЦІЙ ВИЗНАЧЕННЯ МІЖФАЗНОГО НАТЯГУ МЕТОДОМ ОБЕРТОВОЇ КРАПЛІ

© 1997, Р.І.Кісіль

Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу

Проведений детальний метрологічний аналіз відомих методик визначення міжфазного натягу методом обертової краплі. Для цього був розроблений математичний опис процесу обертання краплі, а також методика знаходження геометричних параметрів краплі в процесі її обертання. Показано, що найбільш точними і простими в реалізації є методики Воннегута і Торца.

У реальних умовах міжфазний натяг (МН) на границі контакту двох рідин, що не розчиняються одна в одній і не вступають у хімічну реакцію між собою, може змінюватися в діапазоні від $1 \cdot 10^{-4}$ до 50 мН/м. Прикладом такої системи рідин є водяні розчини різних нафтових сульфатів, які успішно використовують у нафтовидобутку, і товарна нафта з різних родовищ. На основі результатів вимірювань МН можна підбирати композицію розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР), оптимальний кількісний склад кожного із компонентів у ньому, що дає змогу ефективніше проводити відповідний технологічний процес з використанням такого розчину (наприклад, збільшити коефіцієнт нафтовилучення з нафтоносних пластів, якісніше очистити привибійну зону видобувної чи нагнітальної свердловини тощо).

Якщо МН в діапазоні його значень від 1 до 50 мН/м можна легко виміряти за допомогою приладів, які реалізують метод об'єму краплі (ме-

тод Дю-Нуї) [3], то вимірювання значень МН, які є меншими від 1 мН/м, можна здійснити тільки за допомогою методу обертової краплі.

На теперішній час відомі такі модифікації методу обертової краплі: методика Воннегута [7], методика Прінсена [4] і методика Слатері [5].

Воннегут першим запропонував метод обертової краплі з метою визначення МН на границі контакту двох рідких фаз. Для розрахунку значення МН σ він запропонував таку залежність:

$$\sigma = \Delta\rho \cdot \omega^2 \cdot y_0^3 / 4, \quad (1)$$

де ω - кутова швидкість обертання краплі навколо її горизонтальної осі, y_0 - найбільший дійсний радіус обертової краплі.

Методику Воннегута рекомендується використовувати тоді, коли виконується умова, що відношення довжини краплі $2x_0$ до її діаметра $2y_0$ під час обертання буде не меншим ніж чотири.

Недоліком методики Воннегута є те, що для досягнення умови $x_0 / y_0 \geq 4$ необхідні великі