ВИМІРЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕЧОВИН

УДК 691.3.07

КОНТРОЛЬ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЗА ВИЗНАЧЕНИМ РІВНОВАЖНИМ ПОВЕРХНЕВИМ НАТЯГОМ МЕТОДОМ ПУЛЬСУЮЧОГО МЕНІСКА

О. Г. Малько, І. С. Кісіль, А. О. Малько

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, тел. (0342)72□71□68

Розроблений спосіб контролю концентрації поверхнево-активних речовин у водних середовищах методом пульсуючого меніска за рівноважним поверхневимо натягом. Сутність методу полягає в тому, що, шляхом прямої і зворотної подачі газу у меніск реалізується процес пульсації меніска в околі максимального тиску в ньому, значення якого однозначно визначає поверхневий натяг на кожному циклі. Можливість реалізації запропонованого методу теоретично обґрунтовано шляхом розроблення математичної моделі процесу пульсації меніска в околі максимального тиску у ньому. На основі експериментальних досліджень отримані калібрувальні залежності для визначення концентрації поверхнево-активних речовин у водних розчинах за значенням рівноважного поверхневого натягу. Запропоновано структурну схему і розроблено прилад ВКР□1 для визначення рівноважного поверхневого натягу і контролю концентрації поверхнево-активних речовин у водних середовищах. Приведені результати лабораторних і натурних випробувань приладу ВКР□1, які підтвердили його працездатність і можливість використання для контролю концентрації поверхнево-активні речовин у водних розчинах різних технологічних процесів.
Ключові слова: поверхнево□активна речовина, концентрація, поверхневий натяг, прилад, контроль, водний розчин.

Разработан способ контроля концентрации поверхностно-активных веществ у водных средах методом пульсирующего мениска по рівноважному поверхностному натяжению. Сущность метода заключается в том, что путем прямой и обратной подачи газа в пузырек, реализуется процесс пульсации мениска в окрестности максимального давления в нем, значение которого однозначно определяет поверхностное натяжение на каждом цикле. Возможность реализации предложенного метода теоретически обоснована путем разработки математической модели процесса пульсации пузырька в окрестности максимального давления в нем. На основе экспериментальных исследований получены калибровочные зависимости для определения концентрации поверхностно-активных веществ у водных средах по значению поверхностного натяжения. Предложено структурную схему и разработан прибор ВКР□1 для контроля концентрации поверхностно-активных веществ у водных средах. Приведены результаты лабораторных и натурных испытаний прибора ВКР□1, которые подтвердили его работоспособность и возможность использования для контроля концентрации у водных растворах поверхностно-активные вещества для различных технологических процессов.
Ключевые слова: поверхностно□активное вещество, концентрация, поверхностное натяжение, прибор, контроль, водный раствор.

The thesis developed a way to control the concentration of surfactants on the dynamic surface tension. To implement this method, a method for determining the equilibrium surface tension for maximum pressure of the meniscus in a pulsating gas meniscus is proposed. The essence of the method is that by the direct and reverse flow of gas in the meniscus, the process of being implemented in the vicinity of the meniscus ripple

maximum pressure value that uniquely identifies the surface tension of each cycle. The effect is that the bubble, with each cycle, doesn't slam after passing the maximum pressure and transit to a new steady state of equilibrium, i.e., adsorption of surfactants is at the same surface of the interface. The possibility of implementing the proposed method is theoretically justified by developing a mathematical model of the process of meniscus pulsation in the vicinity of maximum pressure in a closed system with respect to the number of gas phase. On the basis of experimental studies were provided working relationships for determining the concentration of surfactants in aqueous solutions by the value of the surface tension. On the basis of theoretical studies was offered a block diagram of the device and is designed to control the concentration of surface-active substances in liquid environments. Was achieved metrological analysis of the developed device. Was done the laboratory and field testing of the developed device, which confirmed its efficiency and ability to be used for controlling of concentration in solutions for different process fluids, where surface-active substances are used.
Keywords: surfactant, concentration, surface tension, device control, aqueous solution.

Поверхнево-активні речовини (ПАР) це хімічні речовини, які знижують поверхневий натяг (ПН) рідини на межі розділу фаз рідина-газ, рідина-рідина, рідина-тверде тіло. Молекули ПАР концентруються під дією молекулярних сил (адсорбуються) на поверхні розділу фаз і знижують поверхневу енергію.

У 2011 році загальний об'єм виробництва ПАР склав біля 20 мільйонів тон і за прогнозами у майбутньому кількість їх виробництва щорічно збільшуватиметься на 6,1% [1].

ПАР це зазвичай амфіфільні органічні сполуки, які містять як гідрофільні групи («хвости»), так і гідрофобні групи («головки»). Через таку будову вони розчиняються як у неполярних жирах і органічних розчинниках, так і у воді.

ПАР знайшли використання у хімічній і нафтохімічній промисловості, в агропромисловому комплексі [2, 3], для підвищення видобутку корисних копалин [4], при виробництві косметичних препаратів [5, 6], та в ряді інших технологічних процесах. Їх застосовують для різних цілей: в якості миючих агентів [7], для стабілізації дисперсних систем – емульсій, пін, суспензій, для пониження міцності поверхні оброблюваних матеріалів, флотації [8], для покриття поверхонь з метою гідрофобізації при нафтовидобутку [9], як компоненти гідроізоляційних і антикорозійних покриттів.

Широкий спектр застосування ПАР спричиняє негативну дію їх на екологію і організм людини. Значну частину антропогенного навантаження, що припадає на поверхневі водні об'єкти, складають стічні води, що містять синтетичні ПАР, які входять до складу усіх господарсько побутових і більшості промислових стічних вод. Ці показники повинні контролюватися законодавством [10]. Потрапляючи у водойми, ПАР активно беруть участь в процесах перерозподілу і трансформації інших забруднюючих речовин (таких, як хлорофос, анілін, цинк, залізо, бутилакрилат, канцерогенні речовини, пестициди, нафтопродукти, важкі метали та ін.), активізуючи їх токсичну дію.

Більшість ПАР і продукти їх розпаду токсичні для різних груп гідробіонтів [11]: мікроорганізмів (0,8 – 4,0 мг/дм^3), водоростей та водної флори (0,5 – 6,0 мг/дм^3), безхребетних (0,01 – 0,9 мг/дм^3) навіть в малих концентраціях, особливо при хронічній дії. ПАР здатні накопичуватися в організмі і викликати безповоротні патологічні зміни [12,13].

Таким чином контроль концентрації ПАР у водних середовищах відіграє важливу роль не лишень при їх викиді у стічні води, а і при виробництві ПАР, використанні їх у технологічних процесах, очищенні водойм тощо. Гранично допустима концентрація (ГДК) ПАР у воді водойм України складає 0,5 мг/дм^3, а неіоногенних – 0,1 мг/дм^3. Контролем вмісту ПАР у водних середовищах України займається державна екологічна інспекція, здійснюючи хімічний аналіз водної проби.

ПН є важливим параметром не тільки при визначені концентрації ПАР у водному середовищі, але і при розробленні розчинів ПАР необхідної концентрації для різних технологічних процесів [14,15].

На даний час існують різні методи контролю концентрації ПАР водних середовищах. Найпоширенішими з них є: фотометричний,

хроматографічний і хімічний для якісного аналізу, визначення концентрації ПАР у водних середовищах за значенням поверхневого натягу (для малих концентрацій) та електричний (для великих концентрацій) для кількісного.

Фотометричний метод є досить точним, але він потребує дорогого і точного устаткування і хімічних реагентів, а також забезпечення лабораторних умов для проведення вимірювань [15].

Хроматографічний метод є достатньо точним, похибка визначення концентрації становить 5-10%, але він придатний для дослідження тільки деяких видів ПАР і потребує дорогого і складного устаткування та лабораторних умов вимірювання [17].

Хімічний метод має високу точність, але підходить також лишень для дослідження деяких видів ПАР [18].

Вимірювання ПН водних середовищ із вмістом в них ПАР здійснюється на поверхні розділу фаз контрольоване водне середовище повітря, на яку адсорбуються молекули ПАР. Процес адсорбції не є миттєвим, тому чим довше життя поверхні розділу фаз, тим більша кількість молекул ПАР встигає адсорбуватися на ній. У випадку, коли об'єктом дослідження є водні середовища з мікроконцентраціями ПАР, необхідно збільшити час життя поверхні розділу фаз до часу, за який встигнуть адсорбуватися на поверхню розчину фаз всі молекули ПАР. Під час адсорбції молекул ПАР на поверхню розділу фаз значення ПН знижується, поки не досягає свого рівноважного значення, що свідчить про закінчення процесу адсорбції. Тому при досліджені вмісту ПАР у рідині за ПН необхідно збільшувати час вимірювання ПН до моменту, поки ПН не досягне свого рівноважного значення.

Слід також зауважити, що швидкість утворення адсорбуючого шару на межі розділу фаз рідина – газ залежить від виду і природи ПАР. Так для синтетичних ПАР вказана швидкість є більшою, ніж для інших ПАР.

Отже визначення рівноважного ПН на основі результатів дослідження динаміки ПН може бути застосоване для визначення малих концентрацій ПАР, так як контрольований діапазон не утворює граничного вмісту молекул ПАР у поверхневому шарі рідини.

Найбільш поширеним з динамічних методів вимірювання ПН рідин і розчинів ПАР є метод максимального тиску в газовій бульбашці (МТБ), який дає можливість проводити вимірювання ПН в широкому інтервалі часу існування поверхні розділу фаз – від декількох десятих секунди до декількох годин. Для великих часових інтервалів утворення газових бульбашок потрібна стабілізація тиску і температури, при яких проводяться вимірювання [19]. Цей метод дає достатньо високу точність вимірювання, дозволяє автоматизувати процес вимірювання, однак процес дослідження динамічного ПН має багатоциклічний характер. Ще одним недоліком даного методу для визначення концентрації ПАР за значенням ПН є нестійкість поверхні розділу фаз, що не дозволяє повністю адсорбуватися молекулам ПАР під час вимірювання ПН і досягти рівноважного ПН [20].

Існуючі на даний час методи та прилади, які реалізують метод МТБ, орієнтовані в основному на лабораторні умови експлуатації, вимагають багато часу для підготовки і проведення кожного аналізу, мають високу вартість і мало придатні для оперативного екологічного контролю за станом водного середовища довкілля [20]. Тому розроблення нової методології контролю концентрації ПАР за динамічним ПН, яка б відповідала точності вимірювання ПН методом МТБ і оперативності методу лежачої краплі (висячої бульбашки), є актуальною задачею. Прилад, який повинен реалізувати таку методологію, має бути портативним і його можна було б використовувати не тільки у лабораторних умовах. Крім цього, цей прилад і його програмне забезпечення не мають бути складними у використанні, він має бути чутливим до мінімальної зміни концентрації ПАР у водному середовищі. Відомо, що параметром, який пов'язує між собою фізико механічні властивості рідин і капіляра, на нижньому торці якого утворюється газова бульбашка, є безрозмірна капілярна стала a_r^2 [20÷23]:

$$a_r^2 = \frac{\sigma}{\Delta \rho g r^2}, \qquad (1)$$

де σ – поверхневий натяг на межі розділу рідина – газ, який реально може змінюватися в

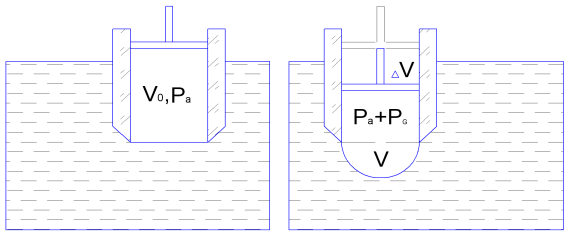
діапазоні $\sigma = (10\ldots100)\times10^{-3}$ Н/м; r – вихідного отвору радіус вимірювального капіляра ($r = 0{,}25;\ 0{,}50;\ 1{,}00$ мм); ρ – різниця питомих мас контактуючих фаз водний розчин ПАР – повітря $\Delta\rho \approx 10^3$ Н/м^3; g – прискорення вільного падіння.

Звідки:

$$\begin{aligned} &\text{для } r = 1{,}0\text{мм} \Rightarrow a^2_{r\,\min} = 1, \quad a^2_{r\,\max} = 10; \\ &\text{для } r = 0{,}5\text{мм} \Rightarrow a^2_{r\,\min} = 4, \quad a^2_{r\,\max} = 40; \\ &\text{для } r = 0{,}25\text{мм} \Rightarrow a^2_{r\,\min} = 16, \; a^2_{r\,\max} = 160. \end{aligned} \qquad (2)$$

Суть методу пульсуючого меніска полягає у тому, що при видавлюванні газової бульбашки на нижньому торці вертикально зануреного у рідину капіляра після досягнення максимального тиску у меніску бульбашки не допускають утворення газової бульбашки, а меніск повертають шляхом всмоктування газу із нього у положення, яке він займав до моменту максимального тиску. Таким чином одна і та ж поверхня меніска пульсує, проходячи кожний раз стан максимального тиску у ньому. Це дає можливість вважати, що час існування поверхні меніска триває весь час – від моменту його утворення до досягнення рівноважного поверхневого натягу на поверхні меніска. ПН σ в кожний із моментів досягнення максимального тиску $P_{\max}$ у пульсуючому меніску розраховують на основі відомих залежностей між σ і тиском $P_{\max}$ [21].

Для моделювання процесу пульсації меніска капілярної поверхні бульбашки шляхом зміни її об'єму запропоновано спрощену імітаційну схему (рис. 1), де зображено процес зміни об'єму капілярної поверхні шляхом переміщення плунжера. При переміщенні плунжера вниз із первинного положення (рис. 1, *а*) газова фаза переходить із системи подачі і формує меніск зростаючого об’єму (рис. 1, *б*). При зворотному ході плунжера навпаки, газова фаза переходить з меніска в систему подачі. З термодинамічної точки зору описаний процес можна вважати ізотермічним, оскільки об'єм бульбашки зневажливо малий по відношенню до об’єму рідини, а теплоємність рідини значно більша від теплоємності газової фази. Крім того, із-за вказаних вище умов, припускається, що процес є рівноважним.



а) *б)*

Рисунок 2 – Процес формування меніска на нижньому торці капіляра

Важливим для подальших міркувань є те, що система "камера – меніск" є замкнутою відносно якісного і кількісного складу газової фази. Тоді, виходячи з рівняння стану ідеального газу, можна вважати, що $PV = const$ і процес росту об’єму меніска можна описати за допомогою залежності:

$$\begin{aligned} &(P_{\text{атм.}} + \Delta\rho g h)V_0 = (P_{\text{атм.}} + P_\sigma + \\ &+\Delta\rho g h)(V_0 - \Delta V + V), \end{aligned} \qquad (3)$$

де $P_{\text{атм.}}$ – атмосферний тиск; h – глибина занурення капіляра; V_0 – початковий об'єм замкнутої системи; P_σ – тиск, обумовлений ПН; ΔV – зміна об'єму системи подачі за рахунок руху поршня; V – об'єм газового меніска.

У (3) ліва частина відповідає первинному стану згідно рис. 1, *а*, а права текучому стану згідно рис. 1, *б*.

Оскільки гідростатичний тиск стовпа рідини $\Delta\rho g h$ є сталим і зневажливо малим у порівнянні з атмосферним тиском $P_{\text{атм.}}$, до того ж входить в межі варіації $P_{\text{атм.}}$, то у (3) ним можна знехтувати. Тоді залежність об'єму бульбашки V від зміни об’єму системи подачі ΔV буде такою:

$$V(\Delta V) = \Delta V - V_0 \frac{P_{\text{атм.}}}{P_{\text{атм.}} + P_\sigma(V)}. \qquad (4)$$

Тут запис $P_\sigma(V)$ акцентує увагу на тому, що тиск у меніску є функцією його об’єму. Відповідні графічні залежності (рис. 2) у безрозмірній формі $P_r(V_r)$ для значень a^2_r згідно (2) є результатами моделювання росту меніска. На рис. 2, як приклад, наведені графіки $P_r(V_r)$ для випадку $r = 1$мм.

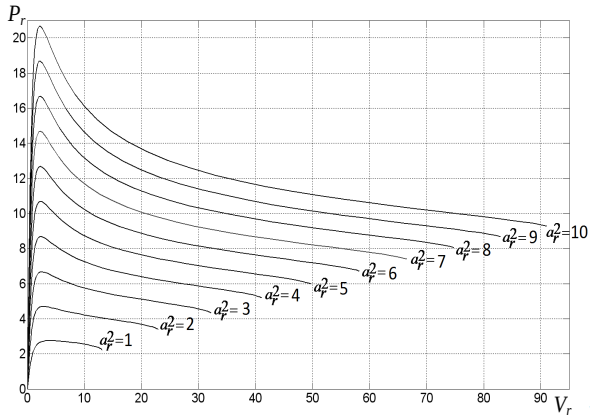
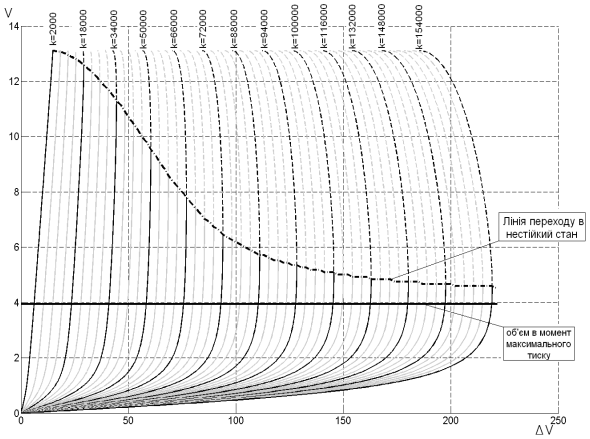


Рисунок 2 – Залежності приведених значень тиску від об'єму $P_r(V_r)$, де

$$P_r = P_т / \Delta\rho g r^3,\ V_r = V / r^3$$



Риунок 3 – Залежності об'єму меніска V від зміни об'єму системи подачі ΔV при значеннях поверхневого натягу, що відповідають $a_r^2 = 1$

Залежність $V(\Delta V)$ отримують на основі (4) у чисельному вигляді, причому вона визначає процес формування меніска при заданих значеннях вихідних параметрів, а саме:

– капілярної сталої a_r^2, яка відповідає значенню ПН і визначає вид залежності $P_\sigma(V)$;

– початкового об'єму системи подачі V_0, що, разом з початковим тиском $P_{атм}$, опосередковано відповідає початковому запасу енергії системи;

– радіуса капіляра r, який є масштабуючим елементом характеристик меніска.

Для узагальнення результатів теоретичних дослідження у якості початкового об'єму системи V_0 беруть об'єм з кратністю k об'єму меніска V_m в момент максимального тиску в ньому, тобто $V_0 = kV_m$.

На рис. 3 наведені результати моделювання можливих станів об'єму меніска V від зміни об'єму системи подачі ΔV згідно (4) при $r = 1$мм і $a_r^2 = 1$, що відповідає значенням ПН $\sigma \approx 10 \times 10^{-3}$ Н/м та різним значенням початкового об'єму $V_0 = kV_m$. Горизонтальна лінія відповідає об'єму меніска в момент максимального тиску $V_m = 3{,}949\,\text{мм}^3$, верхнє обмеження V визначається максимально можливим об'ємом для заданого $a_r^2 = 1$, $V_{\max} = 13{,}113\,\text{мм}^3$.

Якісний аналіз залежностей $V(\Delta V)$ згідно рис. 3 показує, що:

– при витискуванні меніска, незалежно від величини початкового об'єму системи V_0, перехід через максимальний тиск, відбувається плавно (без стрибків);

– при збільшенні початкового об'єму системи для досягнення максимального тиску $P_{\max}$ необхідна значна зміна об'єму системи ΔV, що приводить до зростання часу досягнення $P_{\max}$;

– при збільшенні початкового об'єму системи V_0 максимальний об'єм існування стійкої капілярної поверхні зменшується (суцільні лінії), а перегин характеристик прямує до значення V_m, тобто відразу після досягнення максимального тиску у меніску утворюється бульбашка, яка зривається. Реальні залежності, що відповідають стійким станам меніска, знаходяться до перегину.

На рис. 4 наведений приклад результатів моделювання можливих станів об'єму V від зміни об'єму системи ΔV згідно (4) для значення $a_r^2 = 10$, що для $r = 1$мм відповідає $\sigma \approx 100 \times 10^{-3}$ Н/м. Горизонтальна лінія відповідає об'єму меніска в момент максимального тиску $V_m = 2{,}205\,\text{мм}^3$, верхнє обмеження об'єму V для $a_r^2 = 10$ становить $V_{\max} = 91{,}677\,\text{мм}^3$.

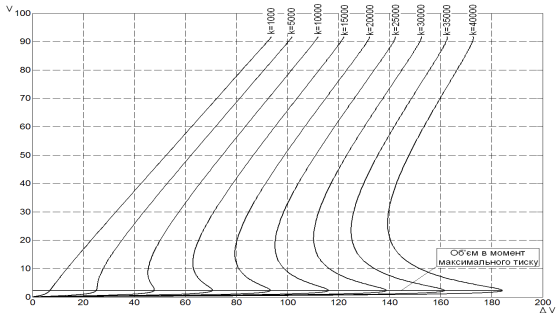


Рисунок 4 – Залежності об’єму меніска *V* від зміни об’єму системи подачі Δ*V* значень поверхневого натягу, що відповідають $a_r^2 = 10$

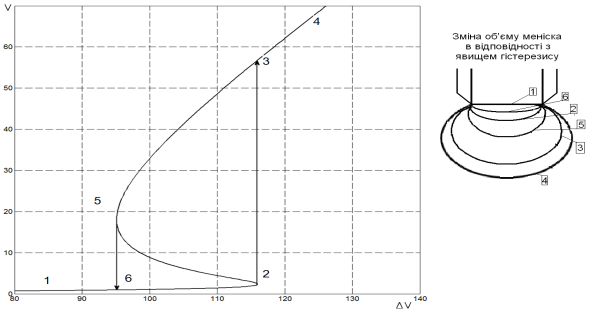
Якісний аналіз залежностей $V(\Delta V)$ згідно рис. 4 показує, що:

– при незначних значеннях початкових об’ємах системи V_0 $(k < 5000)$ залежність $V(\Delta V)$ однозначна, перехід через максимальний тиск $P_{\max}$ відбувається плавно (без стрибків);

– при збільшенні значень початкових об’ємів системи V_0 $(5000 < k < 35000)$ спостерігається тризначність залежності $V(\Delta V)$, що приводить до прояву явища гістерезису, в момент досягнення максимального тиску об’єм бульбашки стрибкоподібно зростає, а тиск в ній стрибкоподібно падає;

– при великих значеннях початкового об’єму системи V_0 $(k > 35000)$ меніск після проходження максимального тиску захлопується, тобто його існування неможливе, що обумовлено наявністю верхньої межі об’єму (для $a_r^2 = 10$ $V_{\max} = 91{,}677\,\text{мм}^3$).

На рис. 5 наведено фрагмент залежності $V(\Delta V)$ з вираженим вигином і відповідна йому візуалізація положень об’єму меніска для *V*=25000, що пояснює процес гістерезису. При витискуванні газу об'єм меніска зростає у напрямі 1-2. У точці 2 відбувається перехід 2-3, тобто стрибкоподібний ріст об'єму меніска. Наступна подача газу приводить до росту меніска у напрямі 3-4. Зворотній хід поршня від точки 4 відбувається по шляху 4-3-5. У точці 5 відбувається різке зменшення об'єму меніска по напрямку 5-6. При подальшому зменшенню об'єму системи (втягування газу) процес йде по шляху 6-1. При циклічному процесі витискування втягування відбувається виражений ефект гістерезису по всіх характеристикам меніска (об’єму, тиску, площі поверхні тощо). Причому амплітуда петлі гістерезису залежить від радіуса вимірювального капіляра, початкового об’єму системи подачі газу і ПН досліджуваної рідини.



а) *б)*

Рисунок 5 – Залежність зміни об'єму бульбашки від зміни об’єму системи подачі газу (зростання 1-2-3-4, спад 4-3-5-6-1)

Для імітації процесу пульсації меніска з розгорткою у часі (швидкість подачі об’єму ΔV є постійною) шляхом сплайн апроксимації з урахуванням гістерезису було здійснено приведення всіх характеристик меніска до рівномірної дискретизації по ΔV.

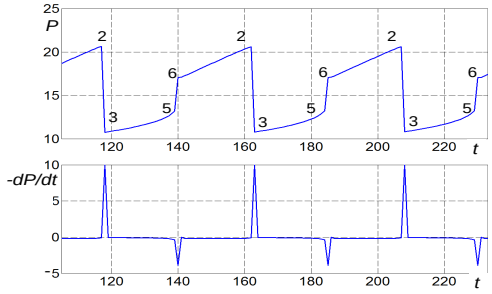
Імітація часової залежності тиску і першої похідної тиску (з оберненим знаком) у пульсуючому меніску наведені на рис. 6, *а*. У даному випадку режим пульсації визначається реверсом подачі повітря у моменти стрибкоподібної зміни тиску у меніску. Відповідність між характеристикою $V(\Delta V)$ петлі гістерезису (рис. 5) і зміни тиску у меніску на періоді пульсації (рис. 6) відслідковується за номерами характерних точок кривих. Так на інтервалах 6 – 2 здійснюється подача повітря, а на інтервалах 3 – 5 всмоктування, відповідний реверс відбувається в точках 3 і 6.

Результати фізичної реалізації описаного режиму пульсації тиску у бульбашці та його похідної наведені на рис. 6, *б*. Очевидна якісна подібність часових характеристик отриманих експериментально і в результаті математичного моделювання, що говорить про адекватність розробленої моделі. Закругленості і зломи на експериментальній характеристиці обумовлені негерметичністю системи подачі, наявністю

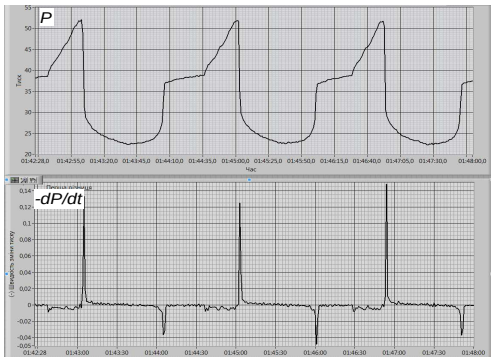
мертвої зони при реверсі подачі газу, інерційністю системи тощо.

Описаний режим пульсації є основним режимом роботи приладу, що реалізує метод пульсуючого меніска при визначенні динамічного ПН. При його реалізації у системі управління процесом вимірювання інформаційним сигналом є швидкість зміни тиску, тобто перша похідна по тиску у часі. Як видно з характеристик (рис. 6) амплітуда сигналів імпульсів похідної добре виражена, що дає можливість їх використання у контурі управління процесом дослідження динамічного ПН розчинів ПАР методом пульсуючого меніска.

Структурна схема приладу ВКР-1 для дослідження ПН представлена на рис. 7 і містить наступні одиниці та вузли, конструктивні характеристики яких базуються на рекомендаціях, вказаних раніше:



а) – результати моделювання;



б) результати експерименту

Рисунок 6 – Часові характеристики процесу пульсації меніска з реверсом подачі в моменти стрибкоподібної зміни тиску

1 – вимірювальний капіляр з ножовим торцем, який занурюється у рідину 3 і сполучений із системою подачі повітря і одним із пліч диференціального давача тиску 4;

2 – гідростатичний компенсатор тиску з широким торцем, який занурюється в рідину 3 на однакову глибину з капіляром 1 і сполучений із протилежним плечем диференціального давача тиску 4;

3 – досліджуване водне середовище;

4 – диференційний давач тиску, який вимірює різниці тисків у капілярі 1 і гідростатичному компенсаторі тиску 2;

5 – термометр опору, який вимірює температуру рідини 3 і служить для корекції результатів вимірювання ПН по температурі;

6 – вузол подачі повітря, який здійснює подачу повітря в капіляр 1 шляхом поступального переміщення плунжера у шприцевій системі;

7 – механізм переміщення плунжера вузла подачі повітря;

8 – блок обміну даними NI USB-6009, який з'єднаний через USB порт з персональним комп'ютером 9 і призначений для обробки сигналів диференційного давача тиску 4, термометра опору 5 та керуванням процесом вимірювання (запуском та реверсом механізм переміщення плунжера 7);

9 – персональний комп'ютер.

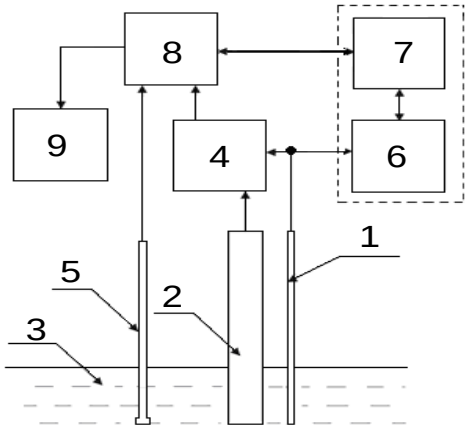


Рисунок 7 – Структурна схема приладу ВКР-1

Зовнішній вигляд приладу ВКР-1, який реалізує метод пульсуючого меніска і його окремих вузлів наведені на рис. 8, де 1 – вимірювальний капіляр, 2 – компенсатор гідростатичного тиску, 3 – посудина з досліджуваною рідиною, 4 – диференційний давач тиску, 5 – штуцер продувки капіляра, 6 – комп'ютер, 7 – блок збору і обробки даних.

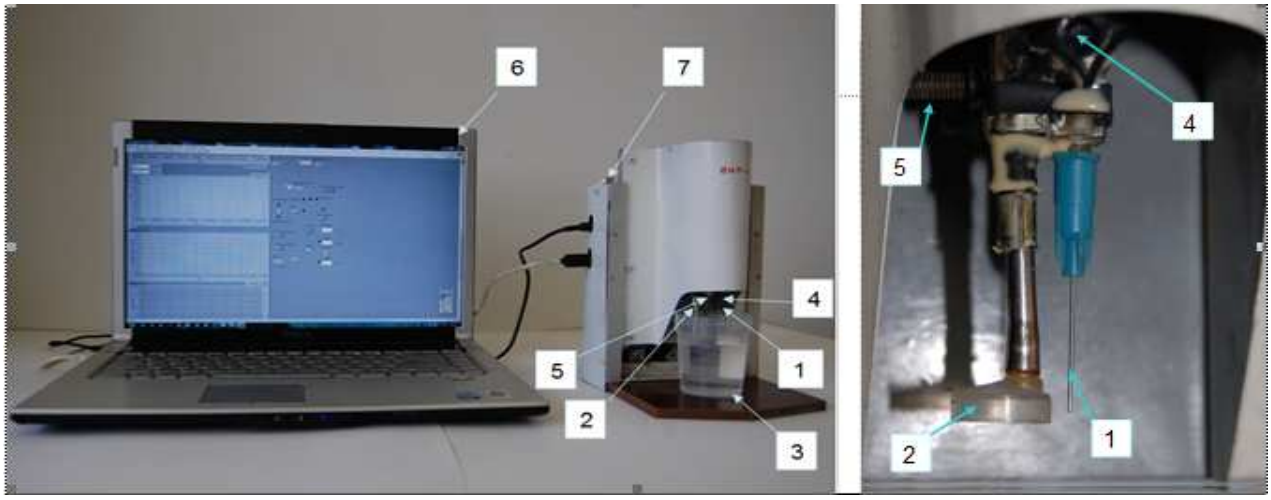


Рисунок 8 – Зовнішній вигляд приладу ВКР-1

Запуск і управління процесом вимірювання ПН за допомогою приладу ВКР□1 здійснюється з ЕОМ через блок обміну даними NI USB-6009, що реалізується наступним чином (див. рис. 6).

Команда включення механізму переміщення плунжера 7 приводить до поступального руху вузла подачі 6, в результаті чого повітря надходить у капіляр 1, утворюючи на його торці газовий меніск. Диференційний давач тиску 4 реєструє зміну різниці тисків у середині меніска і компенсаторі (перехід 6-2, рис. 6).

Після досягнення максимального тиску у меніску відбувається його стрибкоподібне падіння (перехід 2-3), що фіксує програма управління і дає команду на запам'ятовування максимального тиску $P_{\max}$ та на реверс двигуна.

В результаті плунжер змінює напрямок руху і здійснюється процес відсмоктування газу з меніска (перехід 3-5) до моменту стрибкоподібного зростання тиску у меніска (перехід 5-6), що фіксується програмою управління. Після цього ця програма знову дає команду на реверс двигуна, тобто процес повторюється. Визначальним є те, що при повторенні таких циклів вимірювання поверхня розділу фаз рідина-газ залишається однією й тією ж. Тобто процес адсорбції ПАР не припиняється і кожне наступне вимірювання $P_{\max}$ до настання рівноваги відбувається при меншому значенні ПН, що відповідає динаміці ПН в результаті адсорбції ПАР на поверхню меніска.

Були проведені лабораторні дослідження ПН чистих рідин (дистильована вода, етиловий спирт, етиленгліколь) за допомогою приладу ВКР□1. З графічної залежності ПН у від часу для чистих рідин (рис. 9) видно, що їх ПН не змінюється в часі. У дослідженні було використано три чисті рідини, що суттєво відрізняються між собою за значенням ПН і не містять домішок ПАР.

Для дослідження мікроконцентрацій ПАР у водних розчинах та наступного дослідження реальних рідин на вміст в них ПАР використано водні розчини ПАР. Це були розчини найпоширеніших в Україні побутових миючих засобів (Gala і Fairy), а також водні розчини промислових ПАР (Тіполу, Савенолу і Жириноксу) з концентраціями від 10мкл/л до 100мкл/л через 10мкл/л Динаміку зміни ПН для водного розчину Fairy, як приклад, зображено на рис. 10

На основі проведених вимірювань були побудовані графічні залежності значення рівноважного ПН від концентрації ПАР для побутових миючих засобів Gala і Fairy та промислових ПАР (Тіполу, Савенолу і Жириноксу). На рис. 10 наведена, як приклад, градуювальна характеристика водного розчину Fairy. За вказаними характеристиками можна оцінювати вміст тих чи інших ПАР у воді при проведенні промислових вимірювань рівноважного ПН розчинів ПАР при попередньо невідомій їх концентрації у воді.

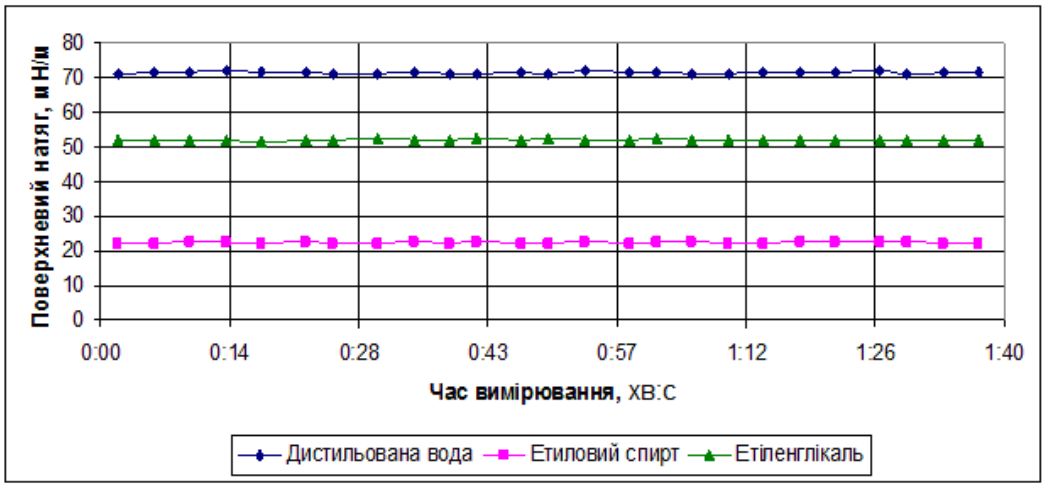


Рисунок 9 – Залежності поверхневого натягу чистих рідин в часі

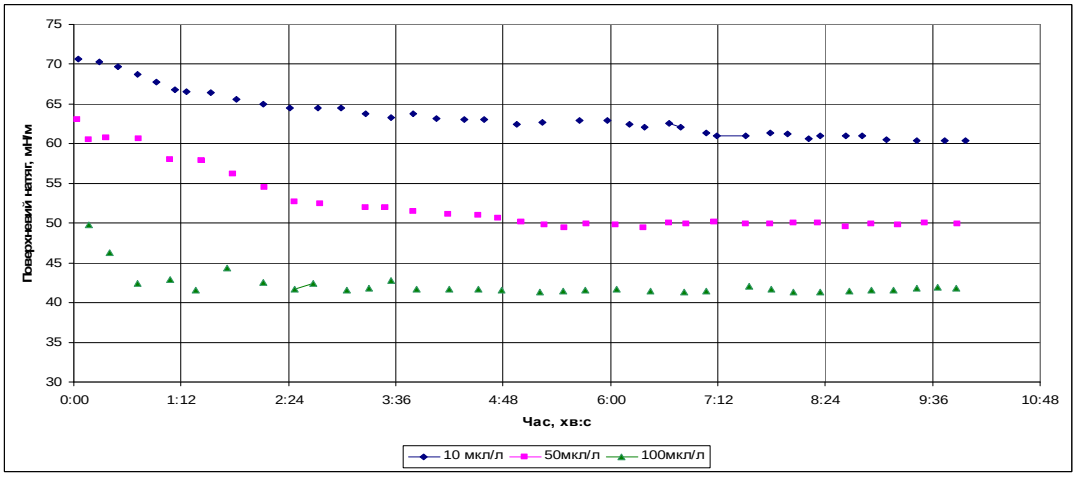


Рисунок 10 – Динаміка зміни ПН в часі водних розчинів миючого засобу Fairy для різних концентрацій

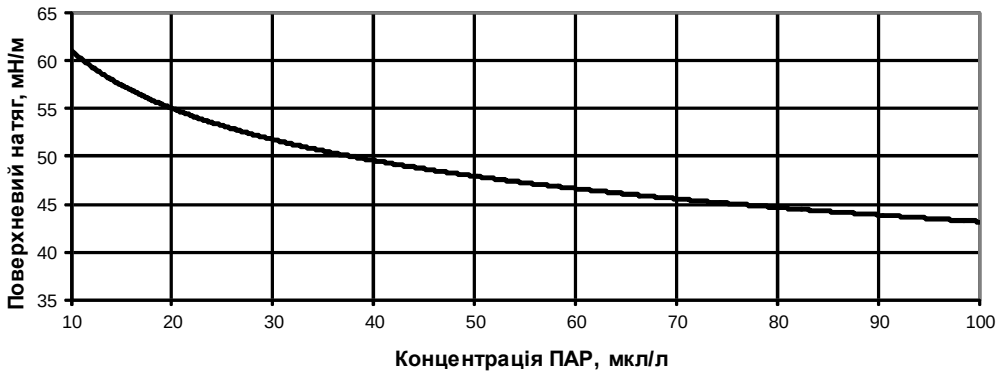


Рисунок 11 – Експериментально визначена градуювальна залежність ПН від концентрації побутового миючого засобу Fairy

ВИСНОВКИ

У результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень вирішена важлива науково-прикладна задача, яка полягає у розробленні теоретичних засад методу пульсуючого меніска для визначення ПН розчинів ПАР, а також приладу ВКР-1 для визначення динамічного ПН таких розчинів і контролю концентрації ПАР у розчинах за отриманими результатами дослідження рівноважного ПН. При цьому отримані такі основні результати:

1) розроблена математична модель процесу пульсації меніска в околі максимального тиску у ньому, дослідження якої дозволило теоретично обґрунтувати умови виникнення явища гістерезису із стрибкоподібними переходами при видавлюванні і всмоктуванні меніска на торці вертикально зануреного у рідину ножового капіляра;

2) розроблено метод пульсуючого меніска для дослідження ПН і визначення концентрації ПАР у водних середовищах, який дозволяє використовувати одну і ту ж поверхню розділу фаз водний розчин ПАР – повітря протягом всього часу проведення досліджень;

3) розроблено прилад ВКР–1 для визначення характеристик динамічного ПН та концентрації ПАР у водному середовищі за методом пульсуючого меніска, який дозволяє здійснювати експрес контроль водних середовищ на наявність в них ПАР;

4) проведені лабораторні і натурні випробування приладу ВКР-1, які підтвердили працездатність методу пульсуючого меніска при дослідженні динамічного ПН і можливість визначення цим приладом концентрації ПАР у водних середовищах.

1. ДжоАнн Китмейер Поверхностно–активные вещества в моющих средствах на водной основе [Текст] / ДжоАнн Китмейер // Журнал. Мир Гальваники., 2007. № 04 (4). 16 - 18. 2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей [Текст] / А. Адамсон. — М.: "Мир", 1979. 568 с. 3. Проданчук М. Г. Поверхнево–активні речовини в агропромисловому комплексі: еколого – гігієнічні аспекти. монографія [Текст] /Проданчук М. Г., Мудрий І. В. – К.: Наукова думка, 2000. – 128 с. 4. Використання поверхнево–активних речовин в процесах нафтовидобутку на родовищах ВАТ "Укрнафта": монографія [Текст] / Михайлюк В. Д., Рудий М. І., Боднар Р. Т. та ін. – Івано–Франківськ: ПП "Галицька друкарня ПЛЮС", 2009. – 400 с. 5. Каспаров Г. Н. Основы производства парфюмерии и косметики [Текст] / Г.Н. Каспаров. – М.: Агропромиздат, 1988. – 287 с. 6. Фридман Р. А. Технология косметики –/ Р. А. Фридман. – М.: Пищевая промышленность, 1964. – 487 с. 7. Regulation (EC) No 648/2004 of the European Parliament and of the Council of 31 March 2004 on deter gents// EU Official Journal L 104. – 08/04/2004. – P.1 35. 8. Смирнов В. О. Флотаційні методи збагачення корисних копалин [Текст] / Смирнов В. О., Білецький В. С. – Донецьк: Східний видавничий дім, НТШ–Донецьк, 2010. – 496 с. 9. Мала гірнича енциклопедія [Текст]. В 3–х т. Т. 1 / За ред. В. С. Білецького. – Донецьк: «Донбас», 2004. – 487 с. – ISBN 966–7804–14–3. 10. Додаток 1 до рішення міськвиконкому від 26 серпня 2009 р. № 419 Правила приймання стічних вод підприємств у комунальну систему каналізації м. Івано–Франківська [електронний ресурс] – Режим доступу: http://vodokanal.if.ua/index.php – Назва з екрану. 11. Остроумов С. А. О роли гидробионтов в регуляции потоков вещества и миграции элементов в водных екосистемах [Текст] / Остроумов С. А. // Вестник РАЕН. – 2002. – № 3. – С. 50 – 54. 12. Анисова С. Н. Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов [Текст] /АнисоваС. Н., ЛесниковЛ. А., МинаеваТ. В., ЛяшенкоС. Ф. – М.: ВниРО, 1990. – 46 с. 13. Хромишева О. О. Вилучення іоногених поверхнево–активних речовин із водних розчинів методом висаджувальної і сорбційної мікрофлотації [Текст]: автореф. дис.. канд. техн. наук: 02.00.11. / НАН України. – К., 2008. – 15с. 14. Абрамзон А. А. Поверхностно–активные вещества. Свойства и применение [Текст]/ Абрамзон А. А. – Л.: Химия, 1975. – 246с. 15. Фещенко Ю. И. Ингаляционная терапия в пульмонологии [Текст] /Фещенко Ю.И., Яшина Л. А., Полянская М. А., Гуменюк Л. Г. // Рациональная фармакотерапия. – 2007.

– Т. 3, № 2. – С. 20–26. 16. ГОСТ Р 51211–98 Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно–активных веществ в питьевой воде [Текст]. – Введён официально впервые. введ. 1998 – 10 – 27. – Москва : управлением агролегпрома и химической продукции Госстандарта России; М.: Изд–во стандартов, cop. 1999. – 11 с. – (Государственный стандарт Российской Федерации). 17. Шаповалова Е. Н. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса [Текст] /Шаповалова Е. Н., Пирогов А. В. – М.: – 2007 – 109 с. 18. Закупра В. А. Методы анализа и контроля в производстве поверхносно - активных веществ [Текст] / Закупра В. А. – М.:"Химия" – 1977, – 367с. 19 Волков В. А. Коллоидная химия [Текст] /Волков В. А. – М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2001, – 640с. 20. В. Б. Файнерман О контроле содержания органических соеденинений в питьевой и природной воде методом межфазной тензиометрии [Текст] /Файнерман, В. Я. Уманский, Б. С. Горелик, Д. О. Ластков, А. Г. Козаков, С. В. Лылык, С. А. Жолоб, А. А. Рытиков. // Вестник гигиены и эпидемиологии. – 2006 – Том 10 – № 1 – С.181–182. 21. Малько А. О. Математичне моделювання процесу зміни об'єму газової бульбашки при фіксованій кількості газової фази [Текст] / А. О. Малько // Вісник Кременчуцького Національного Університету імені Михайла Остроградського. – 2011. – №5. – С. 44-46. 22. Малько А. О. Особливості вимірювання динамічного поверхневого натягу водних розчинів поверхнево-активних речовин методом пульсуючого меніска [Текст] / А. О. Малько, І. С. Кісіль // Методи і прилади контролю якості. – 2010. - №24. – С. 46-49. 23. Малько А. О. Особливості утворення меніска у замкнутій газовій системі [Текст] / А. О. Малько, І. С. Кісіль // Збірник тез доповідей II науково-практичної конференції студентів і молодих учених «Методи і засоби неруйнівного контролю промислового обладнання», 25-26 листопада 2009 р., м. Івано-Франківськ, ІФНТУНГ. – 2009. – С. 82-83.

Поступила в редакцію 24.05.2013р.

Рекомендував до друку докт. хім. наук, проф. Файнерман В. Б.