УДК 532.612.3

ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕНІСКА ГАЗОВОЇ БУЛЬБАШКИ В ОКОЛІ МАКСИМАЛЬНОГО ТИСКУ В НІЙ

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. (8-03422) 4-80-00

Шляхом числового моделювання квазістатичного процесу утворення капілярних поверхонь газової бульбашки досліджені їх характеристики в околі максимального тиску в меніску. Отримані результати є методологічною основою запропонованої модифікації методу падаючого меніска для вимірювання динамічного міжфазного натягу.

Путём численного моделирования квазистатического процесса образования капиллярных поверхностей газового пузырька исследованы их характеристики в окрестности максимального давления в мениске. Полученные результаты являются методологической основой предложенной модификации метода падающего мениска для измерения динамического межфазного натяжения.

The characteristics of the capillary surfaces of the gas bubble type in the meniscus maximal pressure zone are investigated using the numerical simulation of the quasistatical process one's growth. The receiving results are the methodological basis of the dynamical surface tension measuring falling meniscus method modification.

Метод вимірювання динамічного поверхневого натягу на границі розділу фаз рідина-газ за максимальним тиском у газовій бульбашці (лежачій краплі) є одним з найбільш розповсюджених при фізико-хімічних дослідженнях. Це обумовлено можливістю відносно простої апаратної реалізації та достатньо високою точністю вказаного методу. В основу методу покладено існування однозначної залежності між поверхневим натягом та максимальним тиском у газовій бульбашці (лежачій краплі) в процесі її утворення.

Аналогом цього методу є метод падаючого меніска (метод Хісса) [1], методичному обґрунтуванню якого присвячена дана стаття. Перевагою вказаного методу є те, що газова бульбашка не відривається при досягненні максимального тиску при кожному вимірюванні, тобто процес адсорбції на поверхні розділу фаз є неперервним, що дозволяє проводити визначення динамічних характеристик за один цикл в автоматичному режимі.

Проблемою визначення характеристик меніска в околі максимального тиску в ньому займались багато вчених [2], починаючи з Башфорта і Адамса у 19-му столітті [3]. Однак, як показав аналіз, найбільш перспективним на предмет точності та діапазону зміни форми меніска є моделювання квазістатичного процесу утворення меніска газової бульбашки.

Меніск газової бульбашки, що утворюється на торці вихідного отвору круглого капіляру направленого вертикально вниз є фігурою обертання (рис. 1).

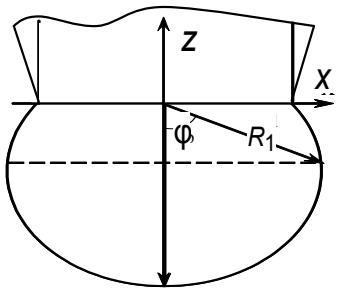


Рисунок 1 – Параметри бульбашки в осьовому перерізі

Параметри бульбашки в осьовому перерізі представлені на рис. 1, де φ – кут між нормаллю до поверхні в даній точці і віссю симетрії капілярної поверхні; x і y – Декартові координати точки; R_1 – радіус кривизни в площині нормальній до площини перерізу.

В процесі утворення бульбашки вздовж осі z тиск P на рівні торця капіляра описується залежністю [4]:

$$P = \frac{2\sigma}{R_0} + \Delta\rho g z ,$$

або

$$P = \sigma K + \Delta\rho g z , \qquad (1)$$

де σ – поверхневий натяг рідини, R_0 –радіуси кривизни в омбілічній точці, Δρ – різниця густин контактуючих фаз, g – прискорення вільного падіння, $K = 2 / R_0$ – Гаусова кривизна у омболічній точці.

Математична модель меніска газової бульбашки представляє собою систему диференціальних рівнянь, які отримані на основі відомого рівняння Юнга-Лапласа [4] з доповненням деякими геометричними характеристиками:

$$\begin{cases} \dfrac{d\varphi}{dL_a} = K_a - \dfrac{sin\varphi}{x_a} + z_a, & \dfrac{dx_a}{dL_a} = cos\varphi, & \dfrac{dz_a}{dL_a} = sin\varphi, \\ \dfrac{dV_a}{dL_a} = \pi x_a^2 sin\varphi, & \dfrac{dS_a}{dL_a} = 2\pi x_a. \end{cases} \qquad (2)$$

Для узагальнення характеристик меніска вони приведені до безрозмірної форми по капілярній сталій $a^2 = \dfrac{\sigma}{\Delta\rho g}$, тобто:

$$x_a = x/a, \quad z_a = z/a, \quad L_a = L/a , \quad K_a = Ka ,$$
$$V_a = V / a^3 , S_a = S / a^2 , \qquad (2)$$

де *L, V, S* - відповідно довжина дуги від омболічної точки, об'єм і площа меніска.

При цьому крайові умови в омболічній точці ($L_a = 0$) є такими:

$$\varphi = 0, \; x_a = 0, \; z_a = 0, \; S_a = 0, \; V_a = 0. \qquad (3)$$

Аналогічно на основі (1) можна ввести залежність для безрозмірного тиску:

$$P_a = \frac{P}{\Delta\rho g a} = Ka + z / a = K_a + z_a . \qquad (4)$$

При розв'язку (2) на початку інтегрування виникає невизначеність типу $0/0$ у виразі $sin\varphi / x_a$, для розкриття якої слід скористатися тим, що із умови симетрії випливає рівність радіусів кривизни у омболічній точці, тобто:

$$\lim_{L_a \to 0} \frac{d\varphi}{dL_a} = \lim_{L_a \to 0} \frac{sin\varphi}{x_a} = \frac{1}{R_{0a}} = \frac{K_a}{2} . \qquad (5)$$

Отримана математична модель описує форму рідинного меніска, розв'язком якої буде сукупність залежностей просторових та поверхневих параметрів капілярних поверхонь газової бульбашки.

Процес інтегрування (2) починається при крайових умовах (3) з урахуванням (5). При цьому для наперед заданого значення параметра $a_r^2 = (a/r)^2$, яке відображає величину поверхневого натягу, розв'язується крайова задача шляхом варіації змінної K_a. Друга крайова умова визначається наступним: точка кінця інтегрування визначається досягненням рівності $x_a = r_a$, де $r_a = (r/a) = (1/a_r)$. При цьому слід вважати, що в процесі чисельного інтегрування при певному виборі змінної K_a можуть бути випадки, що капілярна поверхня не перетне другої граничної умови (значення r_a), перетне її два рази, перетне її один раз (рис. 2). Фіксація цих моментів здійснюється шляхом порівняння значення x_a з заданим значенням r_a у точці, де $\varphi = \pi / 2$. Це треба враховувати для запобігання зациклювання програми, а також для правильної інтерпретації стадій утворення меніска (для $\varphi \le \pi / 2$ або для $\varphi > \pi / 2$).

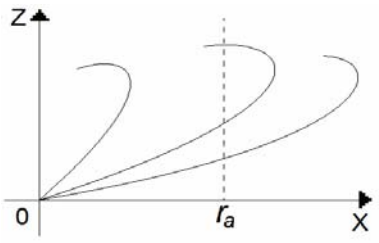


Рисунок 2 - Можливе розташування січень капілярних поверхонь відносно r_a

Для представлення квазістатичного утворення газової бульбашки (рис. 3) слід вибрати такі характеристики меніска, які монотонно змінюються з його ростом і приймають наперед задані дискретні значення. У якості таких характеристик можна взяти об'єм меніска V_a і кут між нормаллю до капілярної поверхні і віссю симетрії φ. Як показали результати моделювання, інші характеристики (висота, площа, довжина дуги осьового перерізу меніска) не є монотонними. Зростаюча

послідовність дискретних значень цих характеристик відповідає набору капілярних поверхонь, що відображає квазістатичне утворення газового пухирця (лежачої краплі) для заданого значення a_r^2 (сталого міжфазного натягу).

Так як приведений тиск у меніску визначається залежністю (4), то в деякій точці він проходить через максимум, значення якого фіксується шляхом послідовного наближення по параметру K_a.

Числове інтегрування системи диференціальних рівнянь (10) здійснювалось методом Рунге-Кута четвертого порядку з корекцією похибки на кроці шляхом екстраполяційного переходу до границі по Річардсону при заданій достовірності результатів - п'ять значущих цифр.

Приведені значення характеристик меніска в момент максимального тиску для широкого діапазону a_r^2 (від 0,01 до 1000) наведені у табл. 1. Крок зміни a_r^2 вибраний виходячи з умови, що при знаходженні проміжних значень шляхом кубічної сплайн інтерполяції похибка не перевищує п'яти одиниць у останньому розряді.

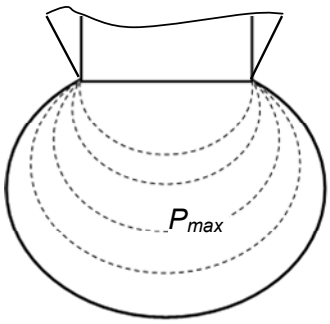


Рисунок 3 – Процес утворення газового пухирця у рідинному середовищі

Таблиця 1 – Приведені значення характеристик меніска в момент максимального тиску в ньому для різних значень капілярної сталої a_r^2

a_r^2	φ (град.)	z_r	K_r	L_r	S_r	V_r	P_{max_r}
0,0100	179,63	0,20655	0,00208	2,4024	4,4434	0,6485	0,20657
0,0125	179,54	0,23174	0,00510	2,4499	4,6020	0,7276	0,2318
0,015	179,45	0,25462	0,00976	2,4929	4,7461	0,7995	0,25477
0,020	179,26	0,29543	0,02379	2,569	5,0034	0,9280	0,29591
0,030	178,90	0,36397	0,06573	2,6961	5,4381	1,1460	0,36595
0,040	178,53	0,42130	0,11709	2,8024	5,8065	1,3319	0,42599
0,050	178,17	0,47110	0,17095	2,8952	6,1315	1,4968	0,47956
0,075	177,23	0,57392	0,29828	3,0886	6,8199	1,8505	0,59629
0,100	176,28	0,65657	0,40651	3,2461	7,3908	2,1496	0,69722
0,150	174,31	0,78624	0,57187	3,4954	8,3122	2,6460	0,87202
0,200	172,27	0,88674	0,69087	3,6877	9,0357	3,0508	1,0249
0,250	170,16	0,96861	0,78157	3,8409	9,6177	3,3884	1,1640
0,300	168,00	1,0371	0,85433	3,9648	10,088	3,6714	1,2934
0,400	163,44	1,1450	0,96856	4,1442	10,757	4,0980	1,5324
0,500	158,59	1,2232	1,0607	4,2513	11,124	4,3620	1,7535
0,750	145,13	1,3187	1,2610	4,2749	10,993	4,4200	2,2644
1,000	131,65	1,3074	1,4443	4,0793	9,9918	3,9498	2,7517
1,500	114,88	1,2132	1,6749	3,7133	8,4031	3,1546	3,7256
2,500	103,31	1,1205	1,8324	3,4417	7,3480	2,6260	5,7015
5,000	96,150	1,0569	1,9254	3,2774	6,7526	2,3288	10,684
7,500	94,000	1,0372	1,9521	3,2293	6,5840	2,2447	15,678
10,00	92,970	1,0277	1,9647	3,2065	6,5051	2,2053	20,675
15,00	91,960	1,0183	1,9769	3,1842	6,4284	2,1670	30,672
20,00	91,460	1,0137	1,9829	3,1733	6,3910	2,1483	40,671
100,0	90,290	1,0027	1,9967	3,1478	6,3043	2,1050	200,67
1000	90,020	1,0001	1,9997	3,1419	6,2840	2,0950	2000,7

Результати моделювання для зручності практичного використання приведені до радіуса капіляра r шляхом перетворень:

$$z_r = z / r = z_a a_r ,$$
$$l_r = l / r = l_a a_r ,$$
$$S_r = S / r^2 = S_a a_r^2 ,$$
$$V_r = V / r^3 = V_a a_r^3 ,$$
$$K_r = Kr = K_a / a_r ,$$
$$P_{max\,r} = \frac{P_{max}}{\Delta\rho g r} = K_a a_r + z_a a = K_r a_r^2 + z_r .$$

Для переходу до розмірних значень необхідно задати інструментальний параметр r - радіус капіляра, різницю густин контактуючих фаз $\Delta\rho$ і прискорення вільного падіння g. Тоді шляхом перерахунку табличних значень будуть отримані робочі залежності для визначення:

- міжфазного натягу $\sigma = a_r^2 r^2 \Delta\rho g$,
- висоти меніска $z = z_r r$,
- довжини дуги осьового січення $L = L_r r$,
- площи меніска $S = S_r r^2$,
- об'єму меніска $V = V_r r^3$,
- максимальний тиску $P_{max} = P_{max\,r} \Delta\rho g r$.

У результаті моделювання був здійснений аналіз поведінки газової бульбашки в околі максимального тиску в ній, що дало можливість методично обґрунтувати метод падаючого меніска. Отримані приведені залежності тиску від об'єму газової бульбашки в околі максимального тиску для різних значень a_r^2 наведені у табл. 2. Перехід до робочих залежностей здійснюється згідно описаного вище, крім $P = (P_r / a_r^2) a_r^2 \Delta\rho g r$.

Схематична реалізація методу падаючого меніска полягає в наступному (рис. 5). У герметично закритому і заповненому досліджуваною рідиною резервуарі 1 шляхом циклічної зміни її об'єму за допомогою плунжера 3 на торці каліброваного капіляру 2 формується газовий пухирець, при цьому фіксується тиск рідини диференціальним датчиком тиску 4. Зміна об'єму здійснюється циклічно в діапазоні, що відповідає околу максимального тиску у газовій бульбашці згідно табл. 2.

Надлишковий (відносно атмосферного) тиск на дні резервуара дорівнюватиме:

$$P = \Delta\rho g h - P_\sigma , \qquad (6)$$

де h – висота стовпчика рідини, $\Delta\rho$ – різниця густин контактуючих фаз, P_σ – всмоктувальний тиск меніска відносно рідини.

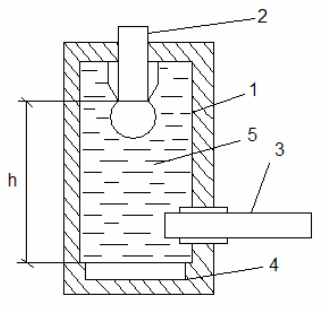


Рисунок 5 – Схематична реалізація методу падаючого меніска

Залежність тиску від часу для різних станів газової бульбашки у розчинах поверхнево-активних речовин (ПАР) схематично представлена на часовій діаграмі (рис. 6), де стани пухирця і відповідні їм значення тиску позначено точками 0 – 4.

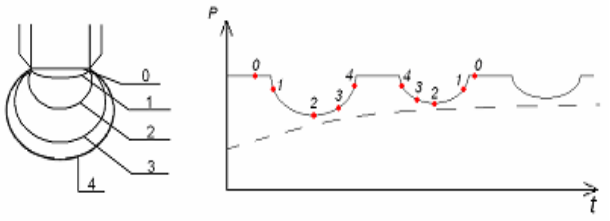


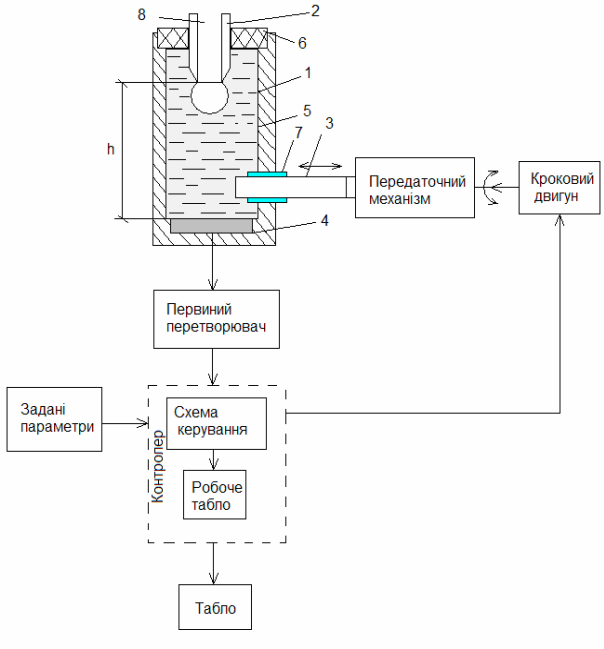
Рисунок 6 – Часова діаграма вимірювання

Зміною положення плунжера досягається зміна об'єму рідини у резервуарі, що приводить до зміни об'єму і зміни (згідно табл. 2) всмоктувального тиску в меніску. За допомогою плунжера здійснюється циклічний перехід через максимальний всмоктувальний тиск $P_{\sigma max}$, що відповідає мінімальному значенню виміряного тиску P_{min}. При цьому первинна капілярна поверхня зберігається. На протязі часу вимірювання безперервно відбувається адсорбція поверхнево-активних речовин на поверхні розділу фаз, що приводить до зменшення максимального значення всмоктувального тиску меніска у кожному наступному циклі. При досягненні рівноважного поверхневого натягу тиск P_{min} практично перестане змінюватись. Міжфазний натяг визначається з значення $P_{\sigma max} = \Delta\rho g h - P_{min}$ згідно залежностей, наведених у табл. 1, приведених до розмірних значень.

Таблиця 2 - Залежність приведеного тиску P_r / a_r^2 від об'єму V_r в околі P_{max}

V_r	a_r^2					
	1,0	1,5	2,5	5,0	7,5	10,0
1	2,1037	1,9789	1,8786	1,8028	1,7774	1,7647
1,1	2,1995	2,0651	1,9566	1,8746	1,8472	1,8335
1,2	2,2811	2,1374	2,0213	1,9335	1,9041	1,8894
1,3	2,3507	2,1981	2,0747	1,9813	1,9500	1,9344
1,4	2,4100	2,249	2,1186	2,0199	1,9868	1,9702
1,5	2,4605	2,2916	2,1546	2,0507	2,0159	1,9985
1,6	2,5037	2,3272	2,1839	2,0752	2,0387	2,0204
1,7	2,5406	2,3569	2,2076	2,0942	2,0561	2,0370
1,8	2,5722	2,3817	2,2267	2,1088	2,0691	2,0492
1,9	2,5994	2,4024	2,2418	2,1196	2,0785	2,0578
2,0	2,6227	2,4195	2,2537	2,1273	2,0848	2,0634
2,1	2,6427	2,4337	2,2629	2,1325	2,0886	2,0665
2,2	2,6600	2,4454	2,2697	2,1355	2,0903	2,0675
2,3	2,6748	2,4549	2,2746	2,1367	2,0900	2,0668
2,4	2,6876	2,4626	2,2779	2,1364	2,0884	2,0647
2,5	2,6986	2,4688	2,2798	2,1349	2,0858	2,0613
2,6	2,7080	2,4736	2,2806	2,1323	2,0822	2,0570
2,7	2,7161	2,4773	2,2804	2,1289	2,0777	2,0519
2,8	2,7230	2,4800	2,2793	2,1248	2,0725	2,0461
2,9	2,7289	2,4819	2,2776	2,1200	2,0667	2,0398
3,0	2,7339	2,4831	2,2753	2,1148	2,0604	2,0330
3,1	2,7380	2,4837	2,2725	2,1093	2,0538	2,0259
3,2	2,7415	2,4837	2,2693	2,1033	2,0469	2,0185
3,3	2,7444	2,4833	2,2658	2,0972	2,0398	2,0109
3,4	2,7466	2,4824	2,2620	2,0908	2,0325	2,0031
3,5	2,7484	2,4812	2,2579	2,0842	2,0251	1,9952
3,6	2,7498	2,4798	2,2537	2,0776	2,0175	1,9872
3,7	2,7508	2,4780	2,2492	2,0708	2,0099	1,9792
3,8	2,7514	2,4761	2,2447	2,0640	2,0023	1,9711
3,9	2,7517	2,4739	2,2401	2,0571	1,9946	1,9630
4,0	2,7517	2,4716	2,2353	2,0503	1,9869	1,9550
4,1	2,7514	2,4691	2,2306	2,0434	1,9793	1,9469
4,2	2,7509	2,4665	2,2257	2,0366	1,9717	1,9389
4,3	2,7502	2,4638	2,2209	2,0297	1,9641	1,9310
4,4	2,7493	2,461	2,216	2,0229	1,9566	1,9231
4,5	2,7482	2,4581	2,2111	2,0162	1,9492	1,9153
4,6	2,7469	2,4552	2,2062	2,0094	1,9418	1,9075
4,7	2,7455	2,4522	2,2013	2,0028	1,9344	1,8998
4,8	2,7439	2,4491	2,1965	1,9962	1,9272	1,8922
4,9	2,7422	2,446	2,1917	1,9896	1,9200	1,8847
5,0	2,7404	2,4429	2,1869	1,9832	1,9129	1,8773

Структурна схема приладу, що реалізує запропоновану методику вимірювання, представлена на рис. 7.



1 – резервуар; 2 – капіляр; 3 – плунжер;4 – давач тиску; 5 – досліджувана рідина; 6 – пробка; 7 – ущільнення; 8 – газ (повітря)

Рисунок 7 – Структурна схема приладу для дослідження динамічного міжфазного натягу рідин і розчинів ПАР

Резервуар з вимірювальною рідиною закритий герметично пробкою 6, за допомогою якої задається фіксована висоти стовпа рідини *h* від торця капіляру до датчика тиску 4. Поступальний рух плунжера 3 забезпечується кроковим двигуном через передаточний механізм. Керування двигуном здійснює контролер, на який надходить інформація від давача тиску 4 через первинний перетворювач. Контролер складається з схеми керування і робочого табло. У контролер також вводиться інформація, необхідна для обчислення результатів вимірювання: ρ – густина рідини, *h* – висота стовпчика рідини між торцем капіляру і датчиком тиску 4, *r* – радіус капіляра 2. Обчислення здійснюється шляхом інтерполяції отриманих табличних даних.

ВИСНОВКИ

Теоретично обґрунтований метод дослідження динамічного міжфазного натягу розчинів поверхнево-активних речовин шляхом всмоктування газової бульбашки у ємність із досліджуваним розчином через калібрований ножовий капіляр і циклічне вимірювання при цьому мінімальному тиску в ємності.

Запропонована структурна схема приладу, яка дозволяє реалізувати запропонований метод.

Література

1. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензометрия. – СПб: Химия, 1994. – 400 с.

2. Кисиль И. С., Дранчук М., М.Малько О.Г. О точности измерения поверхностного натяжения по методу максимального давления в газовом пузырьке // Журнал физической химии АН СССР.– т.55.– №2.– 1981. – С. 87-91.

3. Bashforth F., Adams J. An Attempt to Test the Theories of Capillary Action, - Cambridge, 1883. – P. 59 – 80.

4. Р.Финн. Равновесные капиллярные поверхности. Математическая теория.– М.: Издательство «Мир», 1989.– 310 с.

Поступила в редакцію 14.10.2008р.