УДК 532.6

АНАЛІЗ І РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ І ПРИСТРОЇВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН З ВИМІРЮВАННЯМ ВЗАЄМОДІЮЧИХ ЗУСИЛЬ МІЖ РІДИНАМИ І ТВЕРДИМИ ТІЛАМИ РІЗНОЇ ФОРМИ

І.С. Кісіль, О. Б. Зарічна

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15, м.Івано-Франківськ, 76019, e-mail: zarichna@nung.edu.ua

Приведений аналіз методів і характерних особливостей приладів для вимірювання поверхневого натягу рідин з використанням вертикального циліндра, пластинки, кулі, конуса і кільця. Основна увага приділена можливості вимірювання з фіксацією положень вказаних тіл над поверхнею досліджуваної рідини і при досягненні максимальних зусиль при їх витягуванні в процесі дослідження однокомпонентних рідин і розчинів поверхнево-активних речовин.
Ключові слова: поверхневий натяг, вимірювання, вертикальний циліндр, пластина, куля, конус, кільце, зусилля, витягування.

Приведен анализ методов и характерных особенностей приборов для измерения поверхностного натяжения жидкостей с использованием вертикального цилиндра, пластинки, шара, конуса и кольца. Основное внимание уделено возможности измерения с фиксацией положений указанных тел над поверхностью исследуемой жидкости и при достижении максимальных усилий при их вытягивании в процессе исследования однокомпонентных жидкостей и растворов поверхностно-активных веществ.
Ключевые слова: поверхностный натяг, измерение, вертикальный цилиндр, пластина, пуля, конус, кольцо, усилие, вытягивание.

The analysis of methods and characteristic features of devices is resulted for measuring of surface-tension of liquids with the use of vertical cylinder, plate, ball, cone and ring. Basic attention is spared possibility of measuring with fixing of positions of the indicated bodies above the surface of the probed liquid and under reaching maximal efforts at their drawing out in the process of research of one-component liquids and solutions of superficially-active matters.
Keywords: superficial pull, measuring, vertical cylinder, plate, bullet, cone, ring, effort, drawing out.

Поверхневий натяг (ПН) σ відіграє важливу роль в технологічних процесах в різних галузях, в т. ч. і в нафтогазовидобувній промисловості, де в значних об'ємах використовуються поверхнево-активні речовини (ПАР) [1, 2]. Саме за допомогою ПН і зміни його в часі можна оцінити якість розчинів ПАР при їх використанні з урахуванням властивостей інших фаз, що взаємодіють із цими розчинами.

Серед відомих методів вимірювання ПН значне місце займають методи, які пов'язані із вимірюванням взаємодіючих зусиль між досліджуваними рідинами і твердими тілами різних форм: вертикального циліндра, пластини, кулі, конуса і кільця [3, 4]. Однак, незважаючи на значне різноманіття в даний час приладів, які реалізують вказані методи і які розроблені і виготовлюються різними фірмами [5-10], необхідно провести їх аналіз з погляду практичного використання для конкретних досліджень.

Необхідно відмітити, що всі методи з використанням різних твердих тіл в загальному поділяють на такі три різновидності [3]:

- з вимірюванням зусиль, які необхідні для утримування твердих тіл при їх взаємодії із досліджуваними рідинами в певному положенні;
- з вимірюванням максимальних зусиль при витягуванні твердих тіл із досліджуваної рідини без відриву їх від рідини в цей момент;
- з вимірюванням максимальних зусиль при витягуванні твердих тіл із досліджуваної рідини з відривом їх від рідини в цей момент.

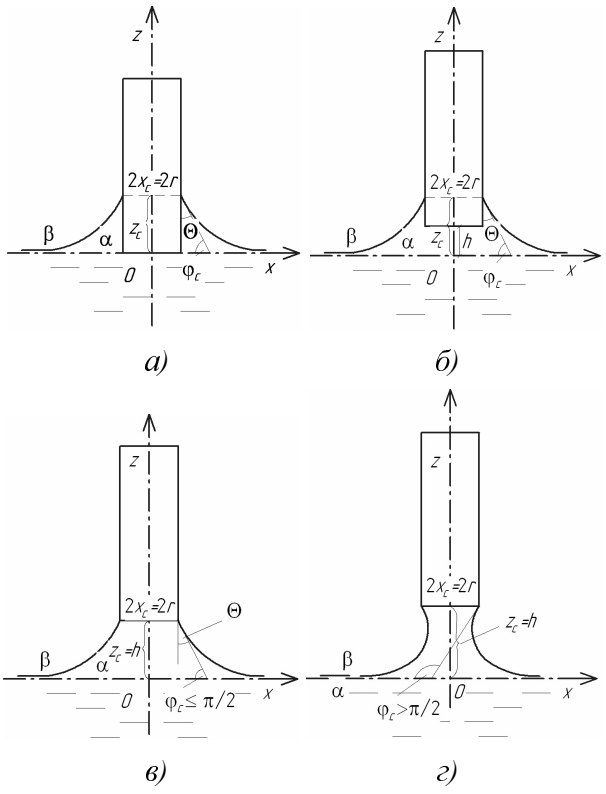
Розглянемо більш детальніше процеси, які мають місце при реалізації цих різновидностей з використанням вказаних твердих тіл.

При використанні вертикального твердого циліндра радіусом r (рис. 1) при умові його змочування рідиною (кут змочування $\Theta<90°$), додаткове (крім ваги циліндра) зусилля $F_ц$, яке необхідне для утримування піднятої циліндром

рідини при витягуванні циліндра в загальному, буде таким [3]:

$$F_ц = 2\pi r\sigma\cos\Theta + \pi r^2 h\Delta\rho g, \qquad (1)$$

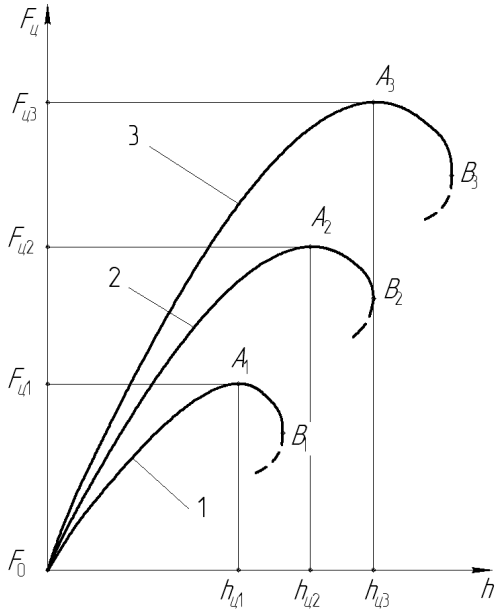
де h – віддаль нижнього торця циліндра від поверхні рідини, $\Delta\rho = (\rho_р - \rho_г)$ – різниця густин рідини ($\rho_р$) і газу ($\rho_г$) над рідиною, g – прискорення вільного падіння.



а) – торкання циліндра із рідиною (h = 0); б) – положення циліндра на висоті h1; в) – початковий момент перебування рідини на нижній кромці циліндра при його підйомі на висоту h2 > h1; г) – положення меніска рідини на торці циліндра перед його відривом (h3 > h2 > h1)

Рисунок 1 – Характерні положення циліндра при його витягуванні із рідини

Важливим фактором при вимірюванні $F_ц$ є конструкція чутливого елемента і метод вимірювання $F_ц$ чутливим елементом. Можна використовувати елемент із статичним відхиленням від нульового стану при вимірюванні $F_ц$ (статичний елемент), або елемент із астатичним відхиленням від нульового положення при його навантаженні зусиллям $F_ц$ (астатичний елемент). В загальному зміна $F_ц$ від h для циліндрів із однакового матеріалу і однакової маси $r_3 > r_2 > r_1$ буде такою, як показано на рис. 2.



1 – циліндр радіусом r_1; 2 – циліндр радіусом r_2; 3 – циліндр радіусом r_3 ($r_3 > r_2 > r_1$)

Рисунок 2 – Залежність $F_ц = f(h)$

Як видно із рис. 2, із зростанням h зусилля $F_ц$ для одного розміру циліндрів так само, як із збільшенням радіусів циліндрів при однаковій їх масі, зростає. Але в залежності від того, що собою представляє чутливий елемент і який метод вимірювання ним зусилля $F_ц$ можливі такі ситуації.

При вимірюванні зусилля $F_ц$ аж до досягнення максимальних зусиль $F_{ц1}$, $F_{ц2}$ чи $F_{ц3}$, які відповідають точкам A_1, A_2 і A_3 відповідно (рис. 2) при використанні статичного чутливого елемента буде відбуватися збільшення відхилення положення чутливого елемента зусилля по відношенню до початкового положення. Після досягнення максимального зусилля і подальшим зменшенням $F_ц$ наступить момент, коли чутливий елемент почне повертатися у початкове положення, тобто змінить напрям переміщення. Це приведе до відриву циліндра від піднятої ним рідини в цей момент для конкретних значень $h_{ц1}$, $h_{ц2}$ і $h_{ц3}$.

При використанні статичних чутливих елементів із практично нульовим часом запізнення на зміну вхідного зусилля ніяких переміщень такого чутливого елемента при зростанні h не відбуватиметься. Тому після досягнення зусиль $F_{ц1}$, $F_{ц2}$ і $F_{ц3}$ при подальшому зростанні h і при відсутності всяких зовнішніх механічних збурень зусилля $F_ц$ буде дещо

зменшуватися і лише при досягненні точок B_1, B_2 і B_3, положення яких зумовлено багатьма факторами, в т. ч. і випадковими, відбудеться відрив циліндра від досліджуваної рідини.

Слід відмітити, що зростання h взагалі необхідно здійснювати плавним чином без будь-яких стрибкоподібних змін положень як посудини із досліджуваною рідиною, так і чутливого елемента для вимірювання зусилля $F_ц$.

Тому згідно (1) при використанні вертикального циліндра і його контакті із рідиною для заданого h і виміряному при цьому зусиллі $F_ц$ ПН σ можна розрахувати так [11]:

$$\sigma = \left(F_ц - \pi r^2 h \Delta\rho g h\right) / \left(2\pi r \cos\Theta\right). \qquad (2)$$

У випадку, коли в результаті підйому циліндра було досягнуто максимальне зусилля $F_{ц\,макс.}$ ($F_{ц1}$, $F_{ц2}$, $F_{ц3}$), то тоді ПН σ пропонується розрахувати так:

$$r/a = q_0 + q_1 U + q_2 U^2 + q_3 U^3, \qquad (3)$$

де $a^2 = \sigma/(\Delta\rho g)$ – капілярна стала рідини; $U = r^3 \Delta\rho g / F_{ц\,макс.}$ – розрахований безрозмірний параметр; q_0, q_1, q_2 і q_3 – коефіцієнти, які визначаютьсяна основі відповідної таблиці [11] для різних значень U.

При використанні в якості твердого тіла пластини вимірюване додаткове зусилля $F_{пл.}$ без ваги пластини при її піднятті із рідиною на висоту h над рівнем рідини у посудині буде таким [12]:

$$F_{пл.} = 2(l+t)\sigma\cos\Theta + lth\Delta\rho g, \qquad (4)$$

де l, t – ширина і товщина пластини.

Характерні положення пластини при її витягуванні будуть аналогічними тим, які показані на рис. 1 і рис. 2.

Конструкція чутливого елемента і метод вимірювання $F_{пл.}$ так само, як і при використанні циліндра, впливатимуть на поведінку залежності $F_{пл.} = f(h)$ для різних площ поперечного перерізу пластинок однакової маси і з однакового матеріалу.

Залежність ПН σ від вимірювання $F_{пл.}$ і висоти h згідно (4) буде такою:

$$\sigma = \left(F_{пл.} - lth\Delta\rho g h\right) / \left(2(l+t)\cos\Theta\right). \qquad (5)$$

При використуванні виміряного максимального зусилля $F_{пл.}$ поверхневий натяг рекомендується визначати на основі табличних даних [13] таким чином:

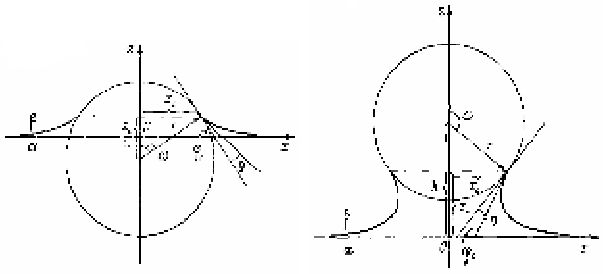
$$t/(2a) = f(\tilde{F}_{макс.}), \qquad (6)$$

де $\tilde{F}_{макс.} = 2F_{пл.макс.}/lt^2\Delta\rho g$ – безрозмірне макси-мальне зусилля, на основі якого знаходять за допомогою таблиці [13] безрозмірне значення $t/(2a)$, звідки визначають σ.

Надлишкова сила при витягуванні кулі із рідини $F_к$ (крім ваги кулі), яка діє на кулю радіусом r (рис. 3) буде визначатися трьома складовими $F_{к1}$, $F_{к2}$, $F_{к3}$ і описується такою залежністю [3,14]:

$$F_к = F_{к1} + F_{к2} - F_{к3}, \qquad (7)$$

де $F_{к1} = 2\pi\sigma r \sin\omega \sin\varphi_c$ – складова, яка викликана дією σ; $F_{к2} = \pi z_c r^2 \sin^2\omega\Delta\rho g$ – складова, яка викликана кривизною поверхні рідини в точці її контакту із поверхнею кулі і залежить від полегшення кулі по відношенню до поверхні рідини; $F_{к3} = V_s\Delta\rho g = \pi\Delta\rho g r^3(2+3\cos\omega-\cos^3\omega)$ – виштовхувальна сила, яка діє на сегмент кулі об'ємом V_s нижче рівня $z=z_c$ (рис. 3).



а) *б)*

а) – положення кулі при її зануренні у рідину; б) – положення кулі над поверхнею рідини

Рисунок 3 – Характерні положення кулі при її витягуванні із рідини

Таким чином, вимірюючи силу $F_к$, значення σ для випадку θ = 0° (φ_c=ω) можна згідно (7) розрахувати так:

$$\sigma = \left(F_к - F_{к2} + F_{к3}\right) / \left(2\pi r \sin^2\omega\right). \qquad (8)$$

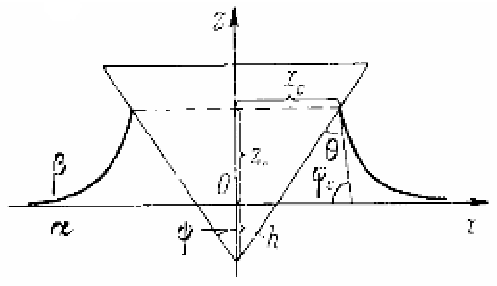
Однак при цьому, на відміну від (2) і (5), необхідно в процесі експеримента вимірювати параметри z_c і ω, що визначатиме додаткові ускладнення пристроїв і методик. Тому вимірюють максимальне зусилля $F_{к\,макс.}$ і при θ = 0° рекомендується використовувати певним чином розраховані табличні дані [15] залежності $r/a = f(\tilde{F}_{к\,макс.})$, де $\tilde{F}_{к\,макс.} = 1 + 3F_{к\,макс.}/\left(4\pi r^3\Delta\rho g\right)$ –

безрозмірне максимальне зусилля, після чого на основі знайденого за допомогою таблиці значення r/a для конкретних r і $\Delta\rho$ розраховують σ.

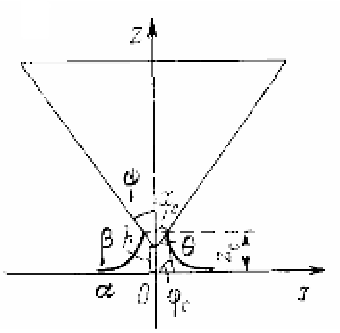
Залежність додаткової сили при витягуванні конуса $F_{кон.}$ (крім ваги конуса) із рідини (рис. 4) від властивостей рідини і газу, а також параметрів, які мають місце в результаті контакту конуса із рідиною, його напівкутом у вершині ψ і положенням вершини конуса по відношенню до рівня поверхні рідини h є такою [16]:

$$F_{кон.} = 2\pi x_c \sigma \sin\varphi_c + \pi x_c^2 z_c \Delta\rho g - \\ - \pi x_c^2 (z_c - h)(\rho^\alpha - \rho^\beta) g / 3, \qquad (9)$$

де x_c, y_c, z_c – параметри, які визначаються в процесі експерименту при витягуванні конуса (рис. 4).



а)



б)

Рисунок 4 – Характерні моменти при витягуванні конуса із рідини, коли вершина конуса знаходиться в рідині (*а*) і вище поверхні рідини (*б*)

Вимірюючи значення $F_{кон.}$, значення σ розраховують згідно (9) так:

$$\sigma = \begin{pmatrix} F_{кон.} - \pi x_c^2 z_c \Delta\rho g + \\ + \pi x_c^2 (z_c - h)(\rho^\alpha - \rho^\beta) g / 3 \end{pmatrix} \Big/ (2\pi x_c \sin\varphi_c), \qquad (10)$$

де $\varphi_c = \pi/2 + \psi - \theta$.

Реально виміряти параметри x_c, z_c і φ_c є досить важко, тому, як і у випадку із кулею, вимірюють максимальне зусилля $F_{кон.макс.}$ і на його основі здійснюють розрахунок ПН σ.

При зміні h/a безрозмірна сила $\tilde{F}_{кон.}$ також проходить через максимальне безрозмірне значення $\tilde{F}_{кон.макс.} = F_{кон.макс.} / (\Delta\rho g a^3)$ для конкретних ψ і θ. Приймаючи $\theta = 0^o$, Д. Паддей [16], а пізніше і З. Югарціс [17] розрахували табличні значення безрозмірного параметра $2\sqrt{2}\tilde{F}_{кон.макс.} = f(\psi)$, за допомогою яких для заданого ψ знаходять $\tilde{F}_{кон.макс.}$, після чого на основі виміряного $F_{кон.макс.}$ розраховують ПН таким чином:

$$\sigma = \Delta\rho g \sqrt[3]{\left(F_{кон.макс.} / \tilde{F}_{кон.макс.}\right)^2}. \qquad (11)$$

При використанні кільця радіусом R і виготовленого із провідника радіусом r в процесі його витягування (рис. 5) в загальному сила $F_{кіл.}$ для його утримування в певному положенні є такою [3]:

$$F_{кіл} = 2\pi r \Delta\rho g \{[(R - r\sin\omega_1)\sin\varphi_{c1} + (R + r\sin\omega_2)\sin\varphi_{c2}] \times \\ \times \sigma / \Delta\rho g + rRh(\sin\omega_1 + \sin\omega_2) - r^2 R[2\pi - \omega_1 - \omega_2 - \\ - (\sin 2\omega_1 + \sin 2\omega_2)/2]/2 + r^2 h(\sin^2\omega_2 - \sin^2\omega_1)/2 + \\ + r^3(\cos^3\omega_1 - \cos^3\omega_2)/3\}, \qquad (12)$$

де ω_1, φ_{01}, ω_2, φ_{02} – параметри, які визначаються на основі положення менісків на внутрішній і зовнішній стінках кільця при його піднятті на висоту h над рівнем поверхні рідини в посудині і змочуванні рідиною матеріалу кільця ($\theta < 90^o$)

При $\theta = 0^o$ $\omega_1 = \varphi_{01}$ і $\omega_2 = \varphi_{02}$. Тоді σ можна визначити із (12) для певного значення h і виміряного зусилля $F_{кіл}$.

Однак, як і у випадках із кулею і конусом, вимірювання параметрів ω_1 і ω_2 безпосередньо при піднятому кільці і його контакті з рідиною буде досить складною процедурою. Тому з урахуванням того, що сила $F_{кіл.}$ при витягуванні кільця буде проходити через максимальне значення $F_{кіл.макс.}$, розроблена таблиця безрозмірних значень $\tilde{F}_{кіл.макс.} = 4\pi R\sigma / F_{кіл.макс} = f(\Delta\rho g R^3 / F_{кіл.макс})$ для відповідних значень R/r і $\theta = 0^o$ [18]. Вимірявши в процесі експерименту $F_{кіл.макс}$ для заданого значення R/r, по таблиці знаходять значення $\tilde{F}_{кіл.макс.} = \Delta\rho g R^3 / F_{кіл.макс}$, а значення σ розраховують так:

$$\sigma = \tilde{F}_{кіл.макс.} F_{кіл.макс.} / 4\pi R.$$

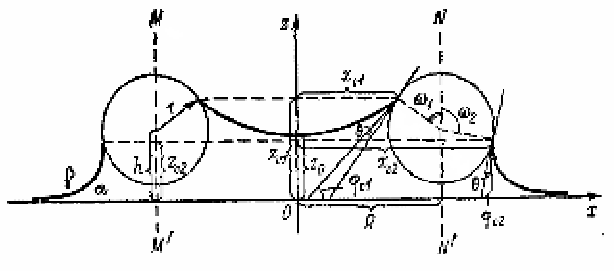


Рисунок 5 – Кільце над поверхнею рідини при його витягуванні із неї при θ<90°

Із приведеного вище видно, що тільки використання вертикального циліндра і пластинки дозволяє без досягнення максимальних зусиль при їх витягуванні із рідини відносно легко розрахувати ПН σ на основі вимірюваних при цьому зусиль для утримування циліндра і пластинки над рідиною із врахуванням визначених попередньо розмірів цих тіл і вимірявши, або забезпечивши нульовий кут змочування рідиною їх поверхонь, що є певною проблемою. Тому вимірювання зусиль, в т.ч. і максимальних, які відповідають положенням ліній трьохфазного контакту на поверхнях нижніх торців циліндра чи пластинки, повинно відбуватися або при куті змочування поверхні чи торця циліндра $\theta=0^o$, для чого їх попередньо роблять шороховатими за допомогою абразивного порошка, або при використанні пластинки повинна виконуватися умова $\theta \le \pi - \varphi_{c\,макс}$, де $\varphi_{c\,макс}$ – значення кута, який відповідає відриву рідини від пластинки згідно табличних значень [13]. Для забезпечення вказаної умови поверхню пластинки чи її торець також необхідно робити шороховатими.

При використанні кулі, конуса і кільця без досягнення максимальних зусиль при їх витягуванні із рідини крім забезпечення нульового кута змочування їх поверхонь досліджуваними рідинами необхідні складні прилади і методики для вимірювання таких параметрів, як: ω_i, z_c – для кулі; x_c, φ_c, z_c – для конуса; ω_1, φ_{01}, ω_2, φ_{02} – для кільця. Тому в цих випадках пропонується вимірювати максимальні зусилля при витягуванні таких твердих тіл з рідини і використовувати відповідні таблиці для розрахунку σ.

При дослідженні динамічного ПН розчинів ПАР як функції часу існування поверхні розділу фаз рекомендується використовувати вертикальний циліндр, або пластинку з вимірюванням зусиль на утримування їх при постійній віддалі їх торців від поверхні рідини в посудині, так як у більшості випадків ПН розчинів ПАР зменшується і трьохфазна лінія контакту переміщується з часом вниз по змочених вже цим розчином ПАР стінках циліндра, чи пластини, забезпечуючи цим самим нульовий кут змочування. При дослідженні часової залежності ПН розчинів ПАР з вимірюванням максимальних зусиль з використанням твердих тіл всіх форм необхідно після досягнення цих зусиль, по-перше, не допускати відриву розчину ПАР від цих тіл, по-друге, при повторних зменшеннях і знову збільшеннях *h* форма межі розділу розчин ПАР-газ (повітря) буде змінюватися, що певним чином впливатиме на абсорбцію ПАР на вказану межу розділу фаз і тим самим на отримувану залежність ПН досліджуваного розчину ПАР в часі.

ВИСНОВКИ

Приведений вище аналіз дає можливість вибрати відповідну форму твердого тіла і методику вимірювання ПН з його використанням. Для вимірювання ПН однокомпонентних рідин рекомендується використовувати тверді тіла виду вертикальний циліндр, пластина, куля, конус і кільце з вимірюванням максимальних зусиль при їх витягуванні із досліджуваної рідини.

Для дослідження часової залежності ПН розчинів ПАР рекомендується використовувати вертикальний циліндр і пластину при фіксованому їх положенні над досліджуваним розчином з вимірюванням при цьому зусиль для їх утримування в такому положенні.

1. Бабалян Г.А. Физико-химические процессы в добыче нефти [Текст] / Г.А. Бабалян. – М. : Недра, 1974. – 200с. 2. Жуховицкий С.Ю. Промывочные жидкости в бурении [Текст] / С.Ю. Жуховицкий. – М. : Недра, 1976. – 200с. 3. Русанов А.И. Межфазная тензиометрия [Текст] / А.И. Русанов, В.А. Прохоров. – СПб: Химия, 1994. – 400 с. – ISBN 5-7245-0628-9. 4. Адамсон А. Физическая химия поверхностей [Текст] / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. –568 с. 5. www.fdsc.com/instruments/td1,td2. 6. www.dataphysics.de. 7. www.ksvltd.com. 8. www.sinterface.com. 9. www.kruss.com. 10. www.attension.com. 11. Padday J.F. / J.F. Padday, A.R. Pitt, R.M. Pashley // Chem.Soc.Faraday Ser. 1. – 1975. – V.71, №10. – P. 1919–1931. 12. Wilhelmy L. / L. Wilhelmy // Ann.Phys.Chem.Reihe 4 – 1863. – B.29, №6. – S. 177–217. 13. Burry J. / J. Burry, S. Hartland // Colloid.Polym.Sci. – 1977. – V.255, №7. – P. 675–681. 14. Sheludko A.D. / A.D. Sheludko, A.D. Nikolov // Colloid.Polym.Sci. – 1975. – V.253, №5. – P. 396–403. 15. Huh C. / C. Huh, S.G. Mason //

Can.J.Chem. – 1976. – V.54, №6. – P. 969–978. 16. Padday J.F. / J.F. Padday // Chem.Soc.Faraday Ser. 1. – 1979. – V.75, №12. – P. 2827–2838. 17. Ugarcic Z. / Z. Ugarcic, D.K. Vohra, E. Atteya, S. Hartland // Ibid. Ser. 1. – 1981. – V.77, №1. – P. 49–61. 18. Harkins W.D. / W.D. Harkins, H.F. Jordan // J.Am.Chem.Soc. – 1930. – V.52, №5. – P. 1751–1772.

Поступила в редакцію 20.11.2009р.

Рекомендував до друку докт. техн. наук, проф. Кондрат Р.М.