

Й. Й. Білінський

О. С. Городецька

АВТОМАТИЗОВАНИЙ КОНТРОЛЬ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН МЕТОДОМ ЛЕЖАЧОЇ КРАПЛІ



Замовити цю книгу <https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog/book/455>

Видавництво Вінницького національного технічного університету

<https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog>

Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

Й. Й. Білинський, О. С. Городецька

**АВТОМАТИЗОВАНИЙ КОНТРОЛЬ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ
РІДИН МЕТОДОМ ЛЕЖАЧОЇ КРАПЛІ**

Монографія

УНІВЕРСУМ-Вінниця

2008

Замовити цю книгу <https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog/book/455>

Видавництво Вінницького національного технічного університету

<https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog>

УДК 681.786:532.61
Б 61

Рецензенти:

В. Г. Петрук, доктор технічних наук, професор

В. М. Лисогор, доктор технічних наук, професор

Рекомендовано до видання Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № 6 від 20.12.2007 р.)

Білинський Й. Й., Городецька О. С.

Б 61 Автоматизований контроль поверхневого натягу рідин методом лежачої краплі: Монографія. – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2008. – 146 с.

ISBN 978-966-641-249-5

В монографії описано дослідження проблемних питань, пов'язаних із розробкою оптико-електронних засобів автоматизованого контролю поверхневого натягу рідин.

Розглянуто відомі математичні моделі та розроблено математичну модель вимірювального перетворення поверхневого натягу на основі взаємозв'язку геометричних параметрів з енергією краплі в результаті впливу електричного поля. Проведено ряд експериментальних досліджень поверхнево-активних рідин та вдосконалено метод лежачої краплі контролю поверхневого натягу рідин.

Призначена для студентів, аспірантів, та науковців у галузі вимірювальної техніки, оптики, фізичної хімії, контролю водно-дисперсних середовищ.

УДК 681.786:532.61

ISBN 978-966-642-249-5

© Й. Білинський, О. Городецька, 2008

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ МЕТОДІВ ТА ЗАСОБІВ КОНТРОЛЮ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН.....	6
1.1. Вплив поверхневих явищ на фізико-хімічні процеси в багатофазних середовищах.....	6
1.2. Аналіз поверхневого натягу як властивості межі поділу рідина – газ.....	9
1.3. Властивості поверхнево-активних речовин.....	13
1.4. Класифікація методів та засобів контролю поверхневого натягу рідин.....	16
1.5. Порівняльний аналіз методів вимірювання поверхневого натягу рідин.....	27
1.6. Аналіз методик визначення поверхневого натягу рідин методом лежачої краплі.....	31
РОЗДІЛ 2. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ СТАНУ ЛЕЖАЧОЇ КРАПЛІ РІДИНИ В ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ З УРАХУВАННЯМ ЇЇ ЕНЕРГІЇ.....	38
2.1. Оцінювання впливу фізико-хімічних параметрів рідини та її поверхневої енергії на геометричні параметри лежачої краплі.....	38
2.2. Математичний опис лежачої краплі рідини при її деформації в електричному полі.....	43
2.3. Розроблення і обґрунтування методу лежачої краплі в електричному полі.....	51
2.4. Математична модель перерозподілу напруженості електричного поля в міжелектродному просторі при наявності кювети з рідиною.....	58
РОЗДІЛ 3. ОПТИКО-ЕЛЕКТРОННИЙ ЗАСІБ КОНТРОЛЮ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН З ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ.....	67
3.1. Структурна схема засобу контролю поверхневого натягу рідин методом лежачої краплі.....	67
3.2. Рекомендації щодо алгоритму обробки зображення лежачої краплі та розробки програмного забезпечення визначення поверхневого натягу.....	70
3.2.1. Виділення необхідного фрагмента та фільтрація зображення лежачої краплі.....	70

3.2.2. Підвищення контрасту та виділення контуру лежачої краплі.....	72
3.2.3. Бінаризація зображення лежачої краплі.....	80
3.2.4. Створення алгоритмічного та програмного забезпечення.....	82
3.3. Рекомендації щодо реалізації оптико-електронного засобу контролю поверхневого натягу рідин методом лежачої краплі	84
РОЗДІЛ 4. АНАЛІЗ ПОХИБОК ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИКО-ЕЛЕКТРОННОГО ЗАСОБУ КОНТРОЛЮ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ.....	101
4.1. Аналіз статичних метрологічних характеристик засобу контролю поверхневого натягу.....	101
4.2. Оцінювання похибок вимірювального перетворення.....	109
4.2.1. Похибка цифрового подання зображення.....	110
4.2.2. Похибка визначення геометричних параметрів краплі.....	112
4.2.3. Похибка формування напруги	114
4.2.4. Інші похибки різноманітного походження.....	116
4.3. Оцінювання загальної похибки вимірювання поверхневого натягу.....	118
4.4. Вірогідність контролю.....	119
4.5. Методика вимірювання поверхневого натягу.....	123
4.6. Експериментальні дослідження засобу контролю поверхневого натягу рідин.....	124
4.7. Застосування розробленого засобу контролю в цукровій промисловості.....	131
ВИСНОВКИ.....	134
ЛІТЕРАТУРА.....	136

Вступ

Процеси, що протікають на межі поділу фаз, в багатьох випадках визначають найважливіші технологічні й природні процеси у всіх галузях народного господарства, побуті, медицині [1]. Фундаментальною властивістю межі поділу фаз є поверхневий натяг, який визначає питому вільну поверхневу енергію рідини на межі контакту рідина – навколишній газ та зумовлює широке коло капілярних явищ, а саме, кавітацію, змочування, просочення пористих тіл тощо.

Особливо важливу роль відіграє поверхневий натяг при роботі з поверхнево-активними речовинами (ПАР), які використовуються майже у всіх галузях народного господарства. В медицині вимірювання поверхневого натягу біологічних рідин (крові, лімфи, ліквору, жовчі, плазми, сироватки, сечі, навколоплідної рідин) є новим методом лабораторної діагностики захворювань людини. Особливо важливе значення поверхневий натяг відіграє в цукровій галузі, де використовують ПАР в процесах миття цукрової сировини, при інтенсифікації цукроваріння, для припинення спінювання, підвищення швидкості кристалізації цукру. Збільшення концентрації ПАР змінює поверхневі та об'ємні властивості рідини до певної межі – критичної концентрації міцелоутворення, вище якої додавання ПАР здебільшого знижує якість розчинів та призводить до їх економічно невиправданої витрати, що підвищує собівартість того чи іншого процесу. Тому виникає необхідність підвищення вірогідності контролю поверхневого натягу для забезпечення високої якості розчинів в результаті встановлення критичної концентрації ПАР.

Для дослідження вказаних явищ необхідні відповідні прилади і методи визначення поверхневого натягу. В останній час широкого розповсюдження набуває метод лежачої краплі. В Україні дослідженням поверхневого натягу займаються в Івано-Франківському національному технічному університеті нафти й газу [2-4], Донецькому державному медичному університеті [5, 6], Науковому центрі технічної екології, м. Донецьк [7], Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів [8], Вінницькому національному технічному університеті [9-28]. Відомі як контактні, так і безконтактні засоби контролю поверхневого натягу, функціонування яких базується на використанні мікроскопа, фотографуванні менісків та їх проектуванні чи друці у збільшеному масштабі. Проте ці засоби не забезпечують необхідну точність, чутливість та мають низький рівень автоматизації процесу вимірювання. Тому створення таких засобів контролю поверхневого натягу, які б забезпечували високу чутливість, точність та широкий діапазон вимірювань поверхневого натягу з використанням мікропроцесорної обробки є важливою і актуальною задачею.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ МЕТОДІВ ТА ЗАСОБІВ КОНТРОЛЮ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН

Світ навколо нас – багатофазна система, в якій велику зацікавленість викликають межі поділу фаз. Властивості речовин в граничній області мають важливі особливості, що відрізняють їх від властивостей в прилеглих об'ємних фазах. Деякі процеси, які відбуваються в об'ємі, ініціюються з поверхні, і ця перша стадія багато в чому визначає їх протікання. Фундаментальною властивістю межі поділу рідина-газ є поверхневий натяг, міжфазний потенціал та міжфазна в'язкість, які пов'язані з поверхневою енергією. Вимірювання міжфазного потенціалу та міжфазної в'язкості, як правило, мають складну методикою та велику похибку [29]. Параметром, найбільш доступним для вимірювання, є поверхневий натяг.

Існує багато різновидів методів визначення поверхневого натягу, однак основними залишаються декілька. Модифікації методів дають можливість збільшити інструментальну точність, але не ліквідують основних принципів недоліків. Вибір методу для визначення поверхневого натягу повинен бути компромісом між точністю, легкістю проведення та придатністю отриманих результатів для кореляції. Тому слід проаналізувати явища, що мають місце на межі поділу фаз, можливості відомих методів та засобів контролю поверхневого натягу рідин.

1.1. Вплив поверхневих явищ на фізико-хімічні процеси в багатофазних середовищах

Відома низка процесів, на які впливають поверхневі явища [8, 30]. Класифікація таких процесів наведена на рис. 1.1.

Адсорбція. В техніці адсорбція використовується завдяки трьом процесам: поглинанню шкідливих домішок; рекуперації – добуванню цінних речовин із відходів з метою їх подальшого використання або повернення їх у виробничий цикл; поділу сумішей [31]. Сучасні наука і техніка вимагають аналізу сумішей, які відіграють особливу роль в біологічних процесах, медицині, нафтохімії і т. д. Достатньо сказати, що при аналізі домішок у воді необхідно визначити кількість багатьох десятків речовин, в тому числі й таких, які присутні в дуже малих концентраціях. Крім того, виникають задачі виділення окремих компонентів, аналізу сировини та продуктів. Так, наприклад, вихідною сировиною для великої кількості хімічних виробництв є етилен, який повинен бути виділений з газів, що виникають при обробці нафти [32].



Рис.1.1. Класифікація процесів, на які впливають поверхніві явища

Адгезія та змочування. До процесів, які залежать від адгезії та змочування, відносять флотацію, екстракцію, миючу дію, змазування [32]. Завдяки адгезії, процесу зчеплення поверхонь різнорідних тіл, можливе нанесення гальванічного та лакофарбового покриття, склеювання, зварювання, а також утворення поверхневих плівок. Введення в воду ПАР і їх адсорбція дозволяє змінювати адгезію частинок. Так, при адсорбції ПАР в прошарку рідини гідрофільний радикал молекул ПАР орієнтується в сторону водного середовища, а гідрофобний – в сторону твердого тіла, що призводить до погіршення змочування поверхні частинок та росту адгезії. Крім того, введення ПАР сприяє ціноутворенню, збільшенню часу життя пін та ефективності флотації.

Флотація, при якій частинки різних матеріалів відокремлюються одна від одної, представляє виключну цінність для гірничодобувної промисловості, оскільки дозволяє економічно обробляти величезні кількості подрібнених руд і відокремлювати цінні мінерали від „пустої” породи.

Найбільш широко використовується пінна флотація, коли тверда суміш зважена в розчині піноутворювального агента, через який барботують повітря. При пінній флотації легко розділяється суміш сульфідів цинку та польового шпату, оскільки перший з них прилипає до бульбашки повітря та відноситься з піною, тоді як другий залишається в рідкій фазі. Оскільки частинки набагато менші від розміру по-

вітряної бульбашки, то на кожну бульбашку прилипає багато частинок [33].

При екстракції відбувається добування однією рідиною (розчинником) іншої з пористого простору. Повнота видобування продукту при екстракції залежить від поверхневого натягу, в'язкості та густини розчинника.

Миюча дія визначається як властивість миючих речовин та їх розчинів видаляти прилиплі до різних поверхонь (тканин, металів тощо) сторонні частинки чи забруднення та переводити їх у завислий стан. Яскравим прикладом дії миючих засобів є прання одягу. Забруднення, які накопичуються на тканині, складаються з різних речовин, включаючи масла, жири, тверді частинки пилу, сажі тощо, і при пранні тканини у водному розчині миючого засобу вони повністю видаляються [8,32].

Просочення. Простір між нитками в тканинах і частинками в порошках можна в першому наближенні розглядати як набір капілярів, через які просочується рідина. Деякі технічні, особливо, вогнетривкі матеріали готуються на основі просочення тканин рідинами [34].

Емульгування. Продуктивність ряду металургійних процесів залежить від ступеня емульгування розплавлених шлаків та металів, тобто від утворення малих частинок, а також від розмірів бульбашок газу при продувці, від розміру крапель металу при електрошлаковій обробці.

Утворення плівок. До тіл з великою питомою поверхнею відносяться плівки, що утворюються на межі фаз, які мають специфічні властивості та істотно змінюють швидкість різних процесів. Зокрема, такі плівки ускладнюють коагуляцію неметалевих включень, які утворюються при розкисленні рідкої сталі. Вони уповільнюють спливання включень на поверхні металу, а також спливання бульбашок газів, які утворюються при різних реакціях (наприклад, зневуглицьовування) в об'ємі металеві ванни. Подібні плівки можуть мати бар'єрні властивості, тобто перешкоджати переходу різних компонентів з металу в шлак [32].

Гетерогенний каталіз – збільшення швидкості хімічної реакції в присутності сторонньої не реагуючої фази.

Руйнування і пластична деформація твердих тіл. Руйнування починається з мікротріщин, які легше виникають на межі поділу. При цьому відбувається вихід дислокації на поверхню, що пов'язано зі збільшенням поверхні і вимагає додаткової витрати енергії, пропорційної поверхневому натягу. Пластична деформація та руйнування можуть бути істотно полегшені з допомогою адсорбуючих добавок.

Тертя твердих тіл, зварювання, паяння. На межі двох твердих тіл виникають місця контактного зварювання, де близькі атоми різних металів вступають в хімічний зв'язок. При русі тіл відбувається руйнування цих контактів. Енергія, що витрачається при цих мікрокатастрофах, в деяких випадках є суттєвим компонентом енергетичних втрат при терті [35].

Електричні процеси. На поверхні твердого тіла при його контакті з рідиною виникає надлишковий електричний заряд, в результаті на межі поділу фаз тверде тіло–рідина формується подвійний електричний шар. Накопичення на межі поділу фаз значного електричного заряду стає причиною електрокінетичних явищ – переміщення фази під впливом зовнішнього електричного поля, а також виникнення електричних зарядів при русі частинок дисперсної фази. Електрокінетичні явища супроводжують технологічні процеси в багатьох галузях промисловості.

1.2. Аналіз поверхневого натягу як властивості межі поділу рідина – газ

Оскільки поверхневий натяг є функцією молекулярних сил, геометрії молекули та кількості атомів у ній, проаналізуємо фізико-хімічні явища, які відбуваються на поверхні рідин з урахуванням молекулярної структури.

Кожна молекула рідини взаємодіє з іншими молекулами в межах радіуса сфери молекулярної взаємодії (радіус молекулярної взаємодії приблизно 10^{-9} м) [35]. Молекула притягається усіма молекулами, що знаходяться всередині сфери молекулярної дії, центр якої збігається із центром цієї молекули. Для молекули, яка знаходиться від поверхні рідини на відстані, що перевищує радіус молекулярної взаємодії, результуюча сила притягання в середньому дорівнює нулю. Ситуація складається інакше, якщо молекула знаходиться від поверхні на відстані меншій за цей радіус. Оскільки густина газоподібного середовища над поверхнею рідини набагато менша за густину рідини, то у частині сфери, що виступає за межі молекулярної дії рідини, молекули практично відсутні. Тому на молекулу, що знаходиться у поверхневому шарі товщиною, рівною радіусу молекулярної взаємодії, діє сила, направлена всередину рідини. Модуль цієї сили зростає при переході від внутрішньої до зовнішньої межі шару [36].

Силами міжмолекулярної взаємодії зумовлюється кінетична енергія теплового руху та потенціальна енергія молекул поверхневого шару рідини. Середня кінетична енергія молекул визначається температурою. У випадку стану рівноваги температура стала по всьому

об'єму рідини. Тому, в середньому, кінетичні енергії молекул поверхневого шару та молекул, що знаходяться всередині об'єму рідини, однакові. Усе відбувається по-іншому з потенціальною енергією. При переході молекул із внутрішньої частини рідини на її поверхню вони повинні виконати роботу проти направлених усередину рідини сил притягання з боку інших молекул рідини. Ця робота йде на збільшення потенціальної енергії молекул, які переходять у поверхневий шар. Тому молекули цього шару мають більшу потенціальну енергію, ніж молекули всередині рідини.

У стані стійкої рівноваги система повинна мати мінімальне значення потенціальної енергії. Тому будь-яке рідке тіло, на яке не діють зовнішні сили, повинно прийняти таку форму, при якій площа його поверхні буде мінімальною. Умовою стійкої рівноваги рідкого тіла є мінімум відношення площі його поверхні до об'єму. Цю умову задовільняють тіла сферичної форми. Спостереження дуже малих краплин, які були зважені в повітрі та інших середовищах, показують, що вони дійсно мають форму куль [37].

Отже, поверхневі молекули при заданій температурі мають певну енергію; переведення цих молекул всередину рідини призведе до того, що їх енергія зміниться (без зміни загальної енергії рідини). Різниця цих енергій носить назву поверхневої енергії. Поверхневий натяг визначається як сила, віднесена до одиниці довжини, або як робота, що витрачається на створення одиниці площі поверхні поділу фаз при постійній температурі, і виражає тенденцію поверхонь до стягування.

Поверхневий натяг при утворенні поверхні для чистої рідини встановлюється практично миттєво, упродовж приблизно 0,001 с [38].

Поверхневий натяг рідини не є постійною величиною. Він залежить від зовнішніх умов: температури навколишнього середовища, тиску.

Залежність поверхневого натягу від температури у чистому вигляді можна спостерігати тільки для однокомпонентної рідини у контакті її з газом, що практично не розчиняється і не адсорбується. При цьому повинна забезпечуватися сталість тиску. Для однокомпонентних систем зміна поверхневого натягу визначається як

$$\frac{d\sigma}{dT} = -S_n, \quad (1.1)$$

де σ – поверхневий натяг; T – абсолютна температура; S_n – ентропія поверхневого шару в розрахунку на одиницю поверхні поділу фаз [38].

Зі збільшенням температури поверхневий натяг чистої рідини зменшується і при критичній температурі дорівнює нулю. Існує декілька емпіричних рівнянь, що пов'язують поверхневий натяг з температурою. Так, інтегральна форма рівняння Етвоса має вигляд [39]

$$\sigma \cdot (V_m)^{2/3} = k_m \cdot (T_c - T), \quad (1.2)$$

де V_m – молярний об'єм рідини; k_m – константа, яка майже однакова для більшості рідин і складає приблизно 2,1 Дж/град; T_c – критична температура.

Схоже рівняння запропоновано Ван-дер-Ваальсом [40]

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1,23}. \quad (1.3)$$

Температурний коефіцієнт поверхневого натягу чистих рідин є константою і визначений у довідниках. У випадку багатокомпонентних систем залежність поверхневого натягу від температури більш складна.

Поверхня рідини в багатьох практичних випадках викривлена. У зв'язку з цим важливо враховувати вплив кривизни поверхні на тиск пари над рідиною. Таку залежність описує рівняння Кельвіна

$$\ln\left(\frac{P_n}{P_n^0}\right) = \frac{2\sigma \cdot V}{r \cdot R_y \cdot T}, \quad (1.4)$$

де P_n – тиск пари над викривленою поверхнею; P_n^0 – тиск над плоскою поверхнею; V – об'єм краплі; r – радіус краплі; R_y – універсальна газова стала.

Справедливість рівняння (1.4) підтверджена експериментально для $r > 0,1$ мкм, однак із наближенням радіуса кривизни до молекулярних розмірів спостерігається розходження результатів [41].

Для дослідження поверхневого натягу від тиску у чистому вигляді необхідно фіксувати температуру і склад досліджуваної рідини. У багатокомпонентній системі це дає n умов (сталість температури і $n - 1$ молярних часток), а згідно із правилом фаз у двофазній рівноважній системі існує тільки n ступенів свободи, тому всі вони виявляються використаними і система стає нонваріантною [35]. Тобто тиск змінюватися не буде, отже, визначити залежність поверхневого натягу від тиску у чистому вигляді неможливе. Виходом із такого положення

стає застосування стороннього малорозчинного газу, що слабо адсорбується, який тільки чинить тиск на рідину, але не змінює її склад. Поверхневий натяг пов'язаний з тиском таким термодинамічним співвідношенням

$$\left(\frac{d\sigma}{dP}\right)_{S,T} = \left(\frac{dV_m}{dS}\right)_{P,T},$$

де S – площа поверхні.

Підвищуючи тиск, який впливає на поверхню рідини, неминуче вводиться в систему інший компонент, наприклад будь-який інертний газ. При цьому густина речовини в газовому середовищі зростає і, крім того, на поверхні адсорбується деяка кількість газу. Таким чином

$$\frac{d\sigma}{dP} = -\frac{\Gamma_s \cdot R_y \cdot T}{P} + \Delta V^s,$$

де Γ_s – число молей газу, адсорбованого на одиниці площі поверхні; ΔV^s – зміна молярного об'єму газу [42].

Тобто, вплив тиску пов'язаний зі зміною молярного об'єму при переході молекули з об'єму рідини в поверхневий шар. Ця зміна має додатний знак, і тому вплив тиску повинен зводиться до збільшення поверхневого натягу. Єдиним газом, на межі поділу з яким поверхневий натяг рідин росте з тиском, є гелій. Таким чином, тільки у дослідах із гелієм можна вивчати дію власне тиску на поверхневий натяг [43].

В рідинах у випадку порушення просторової однорідності густини, температури або швидкості упорядкованого руху виникають явища переносу. Коефіцієнт переносу та в'язкість швидко зменшуються з ростом температури, а при великих тисках швидко збільшуються з ростом тиску. Розрізняють такі види в'язкості. Поверхнева в'язкість визначається як відношення тангенціальної сили на один метр поверхні до швидкості деформації. Об'ємна та міжфазна в'язкість пов'язані між собою співвідношенням [44]

$$\eta = \frac{\eta^s}{\tau},$$

де η – об'ємна в'язкість; η^s – міжфазна в'язкість; τ – товщина проміжної фази.

Крім того, існує міжфазна в'язкість розширення (подовжня), яка відповідає парціальній зміні поверхні за одиницю часу на одиницю зміни поверхневого натягу, та визначається співвідношенням [39]

$$\Delta\sigma = k^s \cdot \frac{1}{S} \cdot \left(\frac{dS}{dt} \right)_T, \quad (1.5)$$

де $\Delta\sigma$ – зміна поверхневого натягу; k^s – міжфазна в'язкість розширення.

З поверхневими явищами тісно пов'язана поведінка рідини на межі з твердим тілом – змочування. Вільна поверхня рідини біля твердої поверхні викривлена і називається меніском. Явище змочування характеризується крайовим кутом θ . Якщо $\theta < 90^\circ$ рідина змочує тверде тіло, якщо $\theta > 90^\circ$ – не змочує.

Явище змочування (незмочування) твердого тіла рідиною призводить до появи капілярного ефекту [44]. В капілярах рівень змочувальної (незмочувальної) рідини вищий (нижчий) на величину

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r\rho g},$$

де θ – крайовий кут змочування; r_k – радіус капіляра; ρ – густина рідини; g – прискорення вільного падіння.

Залежність поверхневого натягу від складу можна розглядати в ізотермічних та ізотермо-ізобаричних умовах. Оскільки вплив тиску на поверхневий натяг далеко від критичної точки невеликий, ізотерма та ізотерма-ізобара поверхневого натягу близькі.

1.3. Властивості поверхнево-активних речовин

Усі розчинні речовини за їхньою здатністю адсорбуватися на межі рідина–повітря можна розділити на поверхнево-активні, від'ємно поверхнево-активні та інактивні [45]. Поверхнево-активні речовини (ПАР) – це речовини, здатні адсорбуватися на поверхні поділу фаз і понижувати їх поверхневий натяг. ПАР використовуються практично в усіх галузях народного господарства: авіаційній, автомобільній, текстильній, медичній, нафтохімічній, металургії, гірничодобувній тощо [46-51]. Так, наприклад, майже вся обробка твердосплавного інструменту здійснюється алмазними кругами із застосуванням ПАР. Широко використовується ПАР при бурінні, проходженні комбайнами вугільних шарів. На основі ПАР готують присадки, які поліпшують експлуатаційні властивості нафтопродуктів. Розроблено способи збіль-

шення міцності цементу за рахунок додавання ПАР. Широко застосовуються ПАР при гасінні пожеж, в фармацевтиці, косметичі, побутовій хімії, як добавки до харчових продуктів. Таке повсюдне використання ПАР пов'язано з особливостями їх будови та поведінки в різних середовищах.

Фундаментальною властивістю ПАР є дифільність їх молекул: одна частина молекули гідрофобна та неполярна, звичайно представляє вуглеводневий радикал, який не споріднений з водою; інша частина молекули – гідрофільна, яка полярна та споріднена з водою.

В залежності від природи полярної групи та її здатності до електростатичної дисоціації молекули ПАР поділяються на [52]:

– неіоногенні, тобто ті, що не дисоціюють на іони. До них відносяться оксигетировані спирти, кислоти, алкіфеноли, ефіри, сахарози тощо.

– іоногенні, тобто ті, що дисоціюють у водному середовищі. Поділяються, в свою чергу, на *аніонні*, що утворюють в розчині поверхнево-активні аніони (від'ємно заряджені іони) та гідратовані катіони; *катіонні*, у яких відповідальність за поверхневу активність несе катіон; *амфолітні* – це сполуки, що мають декілька полярних груп, які в розчині в залежності від умов (в основному від лужності середовища) можуть бути іонізовані з утворенням довгих ланцюжків аніонів чи катіонів, а при певних значеннях рН в молекулах містяться одночасно від'ємні та додатні заряди.

ПАР також класифікують за розчинністю на водо- та маслорозчинні; за поведінкою у воді на такі, що утворюють істинні та колоїдні розчини. Через широке застосування ПАР можуть впливати на навколишню флору та фауну. Тому в останній час до числа оцінюваних критеріїв відносять і біологічний розклад ПАР. Зі стічними водами вони потрапляють в очисні споруди, ріки, воду, яку ми споживаємо [53–55]. Всі ПАР умовно поділяють на три групи: ті, що добре, середньо та важко розкладаються. До третьої категорії відносять більшість катіонних препаратів [45].

Для ПАР стан мінімальної енергії досягається шляхом орієнтації молекул на поверхні та біля неї таким чином, що гідрофобні групи розташовуються поза водною фазою, а полярні, іоногенні групи спрямовані в сторону водної фази. В багатьох випадках концентрація ПАР на поверхні значно більша, ніж в об'ємі рідини, що відповідає тенденції, протилежній до стягування, що і пояснює зниження поверхневого натягу. При цьому макромолекулярні ПАР, які мають малу рухливість, можуть повільно (поступово) змінювати поверхневий натяг тим більше, чим більше молекул наближається до поверхні, внаслідок чого настає молекулярна перебудова поверхневого шару. В подібних

випадках замість статичних методів вимірювання поверхневого натягу використовують динамічні методи. В цьому випадку мова йде про надлишок речовини на одиницю поверхні, на якій воно адсорбується. В фундаментальному термодинамічному підході Гіббс вивів вираз для величини адсорбції [56]

$$\Gamma = -\frac{c}{R_y \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (1.6)$$

де Γ – „Гіббсівська” адсорбція; c – концентрація ПАР.

Таким чином, якщо при збільшенні концентрації поверхневий натяг зменшується, адсорбція є додатною величиною. Рівняння (1.6) застосовується до систем, які знаходяться в рівновазі, що було неодноразово доведено експериментально [56], однак його не можна застосовувати до тих систем, властивості яких змінюються у часі через уповільнену дифузію чи поверхневі реакції. Від’ємні поверхнево-активні речовини намагаються “піти” з поверхні рідини в об’єм, у результаті чого спостерігається негативна адсорбція. Інактивні речовини розподіляються рівномірно між поверхневим шаром і об’ємом розчину. Для них адсорбція $\Gamma = 0$.

Отже, при збільшенні концентрації ПАР все більша кількість молекул буде адсорбуватися на поверхні до того моменту, коли вже не залишиться вільної поверхні для гідрофобних частин. З подальшим збільшенням концентрації молекули ПАР утворюють агрегати або міцели. Така гранична концентрація ПАР називається критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ). При концентраціях вище ККМ основні властивості ПАР майже не змінюються зі збільшенням концентрації (рис. 1.2) [42].

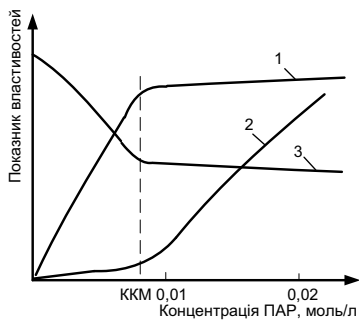


Рис. 1.2. Зміна характеристик ПАР зі збільшенням концентрації:
1 – осмотичний тиск; 2 – мутність; 3 – поверхневий натяг

Значення ККМ складає приблизно 0,01...0,005 моль/л, найменше у неіоногенних ПАР [42].

ПАР мають широку область застосування, їх використовують як миючі засоби; емульгатори, піноутворювачі; у флотаційних процесах, в якості антистатиків тощо [57–60].

Аналізуючи вище наведене, можна стверджувати, що речовинами контролю поверхневого натягу можуть бути як чисті рідини, так і розчини ПАР.

1.4. Класифікація методів та засобів контролю поверхневого натягу

Існує багато методів і засобів контролю поверхневого натягу, які відрізняються діапазоном вимірювального часу існування міжфазної поверхні (так званого часу життя), швидкістю та ступінню деформації поверхні в процесі вимірювань, точністю та відтворюваністю результатів.

За суттю методи, що використовуються для вимірювання поверхневого натягу рідин, можна класифікувати таким чином:

- 1) статичні;
- 2) методи, що базуються на вимірюванні екстремальних значень параметрів;
- 3) методи, що використовують поле обертання;
- 4) за методикою розрахунку.

До статичних методів відносяться методи підняття в капілярі, висячої та лежачої краплі, меніска біля плоскої стінки, пластинки Вільгельмі. Суть цих методів полягає у вимірюванні характеристик профілів менісків фіксованої форми. Такими характеристиками є координати точок, що належать контуру профілю, а також інші, пов'язані з ними величини, наприклад, об'єм меніска. У ході проведення вимірювань цими методами меніск повинен знаходитися у стані механічної рівноваги. Проте, за наявності механічної рівноваги, у системі можуть бути відсутніми термічна і дифузійна рівноваги, які характеризуються значно більшим часом релаксації, ніж механічна рівновага (яка встановлюється зі швидкістю звуку [2]). У цьому випадку, якщо час спостереження за меніском вибирається дуже малим (отримання зображення за допомогою телевізійних засобів контролю), форму меніска також можна вважати фіксованою.

Метод підняття в капілярі. Метод заснований на капілярних ефектах, тобто здатності рідини втягуватися чи виштовхуватися з капіляра [2]. Змочувальна рідина піднімається в капілярі на висоту

$$h = 2\sigma \cdot \cos\theta / \rho g r_k, \quad (1.7)$$

де θ — крайовий кут змочування; ρ — густина рідини; g — прискорення сили тяжіння; r_k — радіус капіляра.

Для визначення рівня рідини в чашці необхідне особливе прискосування. Але можна обійтися двома капілярами різних радіусів. Тоді поверхневий натяг визначається за формулою

$$\sigma = \rho_{ж} g (r_1^{-1} - r_2^{-1})^{-1} (h_1 - h_2) / 2 \cos\theta. \quad (1.8)$$

Для вимірювання рівня рідини в капілярах раціонально застосувати катетометр. Посудина, у якій знаходиться рідина, повинна бути такого діаметра, щоб капіляр був віддалений від стінок на 30—40 мм. Капіляр повинен бути круглим та перевіреном на однорідність по всій довжині за допомогою ртуті. Добре застосовувати так звані капіляри для термометрів.

Практично метод здійснюється вимірюванням різниці рівнів у двох капілярах різного внутрішнього діаметра, занурених у посудину з досліджуваною рідиною.

Такий метод придатний для вимірювання міжфазного натягу на межі двох рідин. В якості приладу можна використовувати віскозиметр Освальда. На капілярі роблять відмітку, на яку встановлюється міжфазна границя, і від неї відзначають висоту обмеженої рідини в одному коліні і води в іншому. Для розрахунку міжфазного натягу використовується формула

$$\sigma = (h_1 \rho_1 - h_2 \rho_2) g r / 2 \cos\theta, \quad (1.9)$$

де h_1 і ρ_1 — висота підняття і густина органічної фази; h_2 і ρ_2 — висота, підняття і густина водяної фази.

Варто тільки враховувати, що верхній рівень обох фаз повинен знаходитися в широких частинах трубок.

На відміну від індивідуальних малополярних рідин, у яких кут $\theta=0$ і $\cos\theta = 1$, при роботі з розчинами ПАР чи рідкими ПАР не завжди легко відмінити момент, коли змочування стінки капіляра стає неповним. У таких випадках необхідно незалежними методами визначити кут θ , що вимагає такої ж витрати праці, як безпосереднє визначення поверхневого натягу. Іншим недоліком цього методу є необхідність відмивати капіляр від ПАР, що при масових визначеннях створює значні труднощі.

Метод пластинки, що втягується, (метод Вільгельмі). Тонку скляну, платинову чи слюдяну пластинку підвішують до коромисла

ваг і торкаються пластинкою рідини, налитой в широку посудину, щоб уникнути пристінних впливів. Заміряють зусилля втягування пластинки, врівноважуючи силу, що втягує пластинку, на вагах так, щоб положення пластинки не змінювалося після дотику з рідиною. Пластинка втягується в рідину силами поверхневого натягу, а виштовхується архімедовою силою. Розрахунок ведеться за формулою

$$\sigma = \frac{W + \rho l b h}{2(h + b) \cos \theta}, \quad (1.10)$$

де W — навантаження на вагах; ρ — густина рідини; l , b та h — довжина, ширина і товщина частини пластинки, що знаходиться в рідині.

Щоб збільшити змочуваність пластинки, її можна зробити шорсткою. Метод зручний і простий. Недолік його полягає в необхідності при вивченні систем, що містять ПАР, визначати крайовий кут змочування пластинки.

Методи лежачої та висячої краплі. В основі цих методів лежать визначення форми краплі, що лежить на пластинці чи підвішена до кінця капіляра. За допомогою мікроскопа з окулярною сіткою визначають форму і розмір краплі, за якими розраховують поверхневий натяг. Можна фотографувати краплю і на фотографії визначати необхідні для розрахунку параметри.

За методом лежачої краплі рідину наносять на пластинку, що змочується, і заміряють її геометричні параметри, на основі яких за емпіричними формулами знаходять значення поверхневого натягу рідин.

За методом висячої краплі визначається екваторіальний діаметр краплі d_k , за формою краплі розраховується параметр H і потім за формулою розраховується поверхневий натяг

$$\sigma = \frac{(\rho - \rho_g) \cdot d_k g}{H}, \quad (1.11)$$

де ρ_g — густина газу.

У роботі [26] наведені таблиці і методи розрахунку поверхневого натягу за формою краплі.

Перевага цих методів полягає в зручності спостереження в часі за зміною поверхневого натягу й при відсутності прямого контакту вимірювального пристрою з поверхнею, що дозволяє застосовувати їх для вимірювання поверхневого натягу розплавів металів і солей, які знаходяться в ізольованій камері при високій температурі. Проте ці методи мають істотні недоліки. По-перше, труднощі визначення точ-

них параметрів форми краплі вносять значну помилку. По-друге, ПАР змінюють реологічні властивості краплі, наближаючи її за гідродинамічними властивостями до твердої кульки, що може внести похибку у розрахунки і вимагає додаткової перевірки незалежними методами. При роботі з ПАР у всіх випадках можна рекомендувати хоча б одну-дві точки перевірити іншим контрольним методом; якщо результати збігаються, можна вибрати більш простий і зручний метод.

Методи другої групи, на відміну від статичних методів, вимагають, щоб форма меніска у ході дослідження змінювалася. При цьому одна з величин, що характеризує досліджуваний меніск, повинна пройти через екстремум. Це методи: максимальної висоти лежачої краплі, максимального тиску бульбашки, витягування циліндра, шару, конуса, відриву кільця, пластинки, сталагмометричний, барботажний, лежачої та висячої краплі у електростатичному полі [39]. Розглянемо найбільш поширені з них.

Метод максимального тиску в бульбашці (метод Ребіндера).

Суть його полягає в тому, що через калібрований капіляр, опущений у досліджувану рідину, продувають бульбашки повітря чи пропускають краплі іншої рідини. Зі збільшенням тиску бульбашка росте, а радіус кривизни її поверхні перевищує радіус капіляра. Подальше збільшення об'єму бульбашки буде відбуватися до того часу, поки внутрішній тиск досягне свого максимального значення, радіус кривизни при цьому буде мінімальним.

Установка являє собою тонкостінний капіляр з відшліфованим кінчиком, що опускається в досліджувану рідину. Капіляр з'єднаний з нагнітаючим повітря пристроєм і манометром (краще нахиленим водняним). Поверхневий натяг розраховується за формулою

$$\Delta P = gh_k \rho + 2\sigma / r_k, \quad (1.12)$$

де h_k — глибина занурення капіляра.

Недолік методу – ускладнення вимірювання ΔP .

Метод відриву кільця, серезки, пластинки (метод Дю Нуї).

В основі методу лежить визначення сили, необхідної для відриву рідини, що змочила кільце, від поверхні рідини.

Сила відриву визначається

$$W = 2\pi(r_{\text{вн}} + r_{\text{зовн}})\sigma \quad \text{або} \quad W = 4\pi r_{\text{сер}}\sigma, \quad (1.13)$$

де $r_{\text{вн}}$, $r_{\text{зовн}}$, $r_{\text{сер}}$ — внутрішній, зовнішній і середній радіуси кільця.

Деякі автори враховують косинус кута змочування кільця [38]. У розрахункову формулу були введені [39] поправки на силу відриву,

густину рідини, радіуси кільця та дроту. Однак на практиці в більшості випадків застосовується більш простий порівняльний метод. Характеристика досліджуваної рідини порівнюється з відомими поверхневим натягом і силою відриву досліджуваної рідини. Розрахунок тоді ведеться за формулою

$$\sigma_x = \sigma_{cm} W_x / W_{cm}, \quad (1.14)$$

де W_{cm} , W_x — сила відриву кільця від стандартної і випробуваної рідини; σ_{cm} — поверхневий натяг стандартної рідини.

Для визначення сили відриву кільце підвішується до коромисла торсійних чи обертальних ваг. Через відсутність таких ваг можна використовувати звичайні аналітичні.

Сучасна промисловість випускає тензіометри Дю Нуї. Прилади, що випускаються іноземними фірмами, автоматизовані, деякі модифікації з лічильно-розрахунковими пристроями, з оптичною системою, що реєструє зусилля втягування кільця без його відриву, що робить цей метод більш точним, а оскільки при цьому не руйнується поверхня розділу фаз, то він стає практично статичним.

Для контролю встановлення рівноваги необхідно робити відрив кільця через визначені проміжки часу не менш 10 разів. Важливим показником є зміна зусилля відриву. При руйнуванні адсорбційного шару зусилля буде підвищуватися, і тоді варто враховувати перше вимірювання після встановлення рівноваги. Якщо зусилля знижується, то це ще один показник нерівноваги адсорбційного шару.

Крім простоти і надійності перевага методу полягає в необмежених його можливостях як у відношенні систем, так і за значеннями σ , тому що можна визначати як поверхневі, так і міжфазні натяги. Якщо неполярна рідина важча за воду, то кільце повинно бути гідрофобним (чи фторопластовим, чи металевим, гідрофобізованим силіконовими рідинами типу ГКР). Якщо міжфазний натяг низький (порядку одиниць мН/м), то варто застосовувати кільце великого діаметра (≈ 50 мм) з декількома перехрестями для збільшення периметра зіткнення з рідиною.

Сталагмометричний метод (метод підрахунку крапель, метод Харкінса). В основі методу лежить визначення ваги краплі, що відривається від капіляра під дією сили тяжіння або в результаті видавлювання мікрошприцом.

Прилад, що називається сталагмометром, являє собою калібровану бюретку, що закінчується товстостінним капіляром з відшліфованим кінцем. Останнє особливо важливо, тому що капіляр повинен рівномірно змочуватися рідиною.

Наукове видання

**Білінський Йосип Йосипович
Городецька Оксана Степанівна**

**АВТОМАТИЗОВАНИЙ КОНТРОЛЬ ПОВЕРХНЕВОГО
НАТЯГУ РІДИН МЕТОДОМ ЛЕЖАЧОЇ КРАПЛІ**

Монографія

Редактор С. Малішевська

Оригінал-макет підготовлено О. Городецькою

Видавництво ВНТУ «УНІВЕРСУМ-Вінниця»
Свідоцтво Держкомінформу України
серія ДК № 746 від 25.12.2001
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к. 114
Тел. (0432) 59-85-32

Підписано до друку 23.05.2008 р.
Формат 29,7×42¼ Папір офсетний
Гарнітура Times New Roman
Друк різнографічний Ум. др. арк. 8,43
Наклад 100 прим. Зам. № 2008-067

Віддруковано в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі
Вінницького національного технічного університету
Свідоцтво Держкомінформу України
серія ДК № 746 від 25.12.2001
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к. 114
Тел. (0432) 59-81-59

Замовити цю книгу <https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog/book/455>

Видавництво Вінницького національного технічного університету
<https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog>