

УДК 532.6.08

## УДОСКОНАЛЕНА МЕТОДИКА ВИМІРЮВАННЯ ДИНАМІЧНОГО ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РОЗЧИНІВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН МЕТОДОМ МАКСИМАЛЬНОГО ТИСКУ У БУЛЬБАШЦІ

*Ю.М. Кучірка, І.С. Кісіль, Б.В. Костів*

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, тел.: (03422)4-60-77, e-mail: zarichna@nung.edu.ua*

*Запропонована методика дослідження динамічного поверхневого натягу розчинів поверхнево-активних речовин за допомогою трьохкапілярного приладу методом максимального тиску у бульбашці. Приведені залежності для визначення площі та об'єму газового меніска в момент максимального тиску в ньому, що дає можливість порівнювати між собою результати дослідження динамічного поверхневого натягу розчинів поверхнево-активних речовин різними методами.*

*Ключові слова: динамічний поверхневий натяг, розчин поверхнево-активної речовини, метод максимального тиску у бульбашці, меніск, вимірювання.*

*Предложена методика исследования динамического поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ с помощью трехкапиллярного прибора методом максимального давления в пузырьке. Приведены зависимости для определения площади и объема газового мениска в момент максимального давления в нем, что дает возможность сравнивать между собой результаты исследования динамического поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ разными методами.*

*Ключевые слова: динамическое поверхностное натяжение, раствор поверхностно-активного вещества, метод максимального давления в пузырьке, мениск, измерение.*

*The method of research of dynamic surface tension of solutions of surface active materials is offered by a three-capillary device by the method of maximum pressure in a bubble. Dependences for determination of area and volume of gas meniscus in the moment of maximal pressure in him, that enables to compare between itself the results of research of dynamic surface tension of solutions of surface active materials different methods are resulted.*

*Keywords: dynamic surface tension, solution of surface active materials, method of maximal pressure in a bubble, meniscus, measuring.*

Вимірювання поверхневого натягу (ПН) розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР) в процесі видобутку нафти, виробництві різної хімічної продукції, а також при дослідженні біологічних рідин людського організму в медичних цілях висуває гостру потребу у достовірних методиках вимірювання ПН та розробленні на їх основі надійних вимірювальних приладів.

Існуючі методики вимірювання ПН методом максимального тиску у бульбашці базуються на використанні одного капіляру із певним радіусом або двох вимірювальних капілярів з різними радіусами. Методика на базі одного капіляру передбачає точне встановлення заданої глибини занурення капіляру у досліджувану рідину за допомогою відповідної механічної чи пневматичної систем [1]. Наявність таких рухомих систем, робота яких впливає на

результат вимірювання ПН, значно знижує надійність приладу при тривалій його експлуатації та достовірність отриманих результатів вимірювання ПН. Використання двох капілярів з різними радіусами отворів при однаковій чи різних глибинах їх занурення [2÷5] дозволяє усунути необхідність у вказаних вище прецизійних системах, однак навіть однакові частоти утворення бульбашок чи час існування поверхні меніска не гарантує умови ідентичності при дослідженні динамічного поверхневого натягу (ДПН) розчинів ПАР з використанням капілярів різних радіусів [6], що зумовлено різною площею меніска в процесі формування бульбашки та різним початковим нагромадженням ПАР на поверхнях менісків після відриву бульбашок. До недоліків однокапілярних методик також слід віднести необхідність правильного вибору

вимірювального капіляру в залежності від необхідного часового діапазону при дослідженні ДПН розчинів ПАР. Наприклад, в короткотривалому діапазоні часу (менше 10 с) існування поверхні газового меніска в розчині ПАР з метою мінімізації динамічних впливів на вимірне значення ПН рекомендується використовувати широкі та короткі капіляри (для яких виконується умова  $r_{кан}^2 / l \geq 0,1$  мкм, де  $r_{кан}$ ,  $l$  - внутрішній радіус та довжина капіляру, відповідно). При середньому та довготривалому діапазоні часу (більше 10 с) з метою зменшення рівня піни, яка утворюється в результаті утворення бульбашок, уникнення серій бульбашок та мінімізації похибки, викликані несферичністю меніска в момент максимального тиску в ньому, слід застосовувати вузькі та довгі капіляри, для яких  $r_{кан}^2 / l \ll 0,1$  мкм.

Крім того, для визначення поверхневого натягу розчину ПАР при використанні як одного, так і двох капілярів необхідно попередньо вимірювати різницю густин між досліджуваною рідиною та газом, що знаходиться у меніску, щоб визначити величину гідростатичного тиску. Густина рідини можна не вимірювати, якщо один із капілярів зробити рухомим, або обидва капіляри одночасно занурювати на дві різні глибини та визначити різницю тисків при цих положеннях. Проте такий підхід все ж потребує прецизійної рухомої системи для занурення капілярів на певні глибини, що нівелює переваги такого

підходу.

В протипагу описаному в [7] запропонована методика для вимірювання ПН, яка передбачає використання трьох нерухомих капілярів: двох капілярів, що мають однаковий внутрішній радіус, але розташовані на різних глибинах занурення та третього капіляра, що має інший радіус, проте розташований на тій же глибині занурення, що і другий капіляр. При цьому перший та другий капіляри повинні бути вузькими та довгими, а третій коротким та широким. Це забезпечить весь часовий діапазон вимірювання ПН. Зазначимо, що для вимірювання рівноважного ПН дана методика може використовуватися згідно [7].

При дослідженні динаміки адсорбції ПАР в розчині, як правило, інформативним параметром є залежність ПН від часу існування поверхні розділу фаз, а не одичне його значення для певного часу існування поверхні меніска. Цю обставину можна використати для забезпечення умови  $\sigma = const$  при вимірюванні ДПН з використанням трьох капілярів наступним чином. Спочатку отримують криву залежності максимального тиску від періоду між бульбашками до моменту встановлення його рівноваги (рис. 1). Такий момент фіксується за співвідношенням  $\Delta P_m / \Delta t$ , де  $\Delta P_m$  - зміна тиску за інтервал часу між двома послідовними утвореннями бульбашок  $\Delta t$ . Допустиме значення  $\Delta P_m / \Delta t$  встановлюється, виходячи з балансу забезпечення необхідної точності та тривалості експерименту. Отримані виміряні

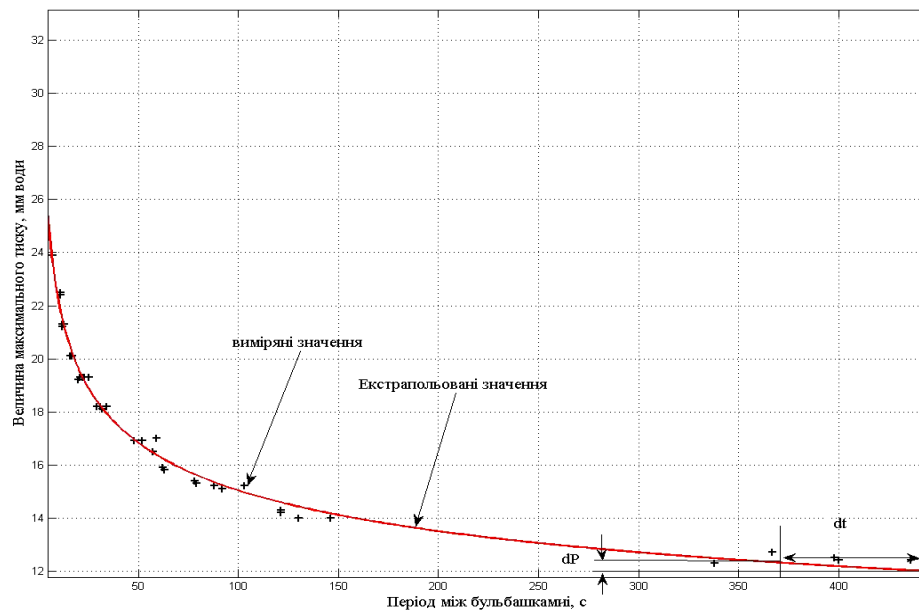


Рисунок 1 – Залежність максимального тиску від періоду між бульбашками

значення інтерполюються та екстраполюються в автоматичному режимі за допомогою відповідної процедури на основі «кубічних сплайнів». Це дозволяє визначити проміжні значення ПН та періодів між бульбашками, а також момент досягнення рівноважного ПН (при  $\Delta P_m / \Delta t \rightarrow 0$ ), коли буде досягнуто умову  $\sigma = const$ . Аналогічна процедура проводиться з другим та третім капілярами.

Отримані рівноважні значення ПН та періоду між бульбашками використовуються для визначення глибини занурення капілярів та густини досліджуваної рідини за методикою, описаною в [7]. Далі за наступною формулою отримуємо значення ПН і часу  $t$  для побудови залежностей  $\sigma(t)$  для трьох капілярів від часу між бульбашками [7]:

$$\sigma(t) = P_{\max} r_{\text{кан}} \sum_{i=0}^n A_i \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^i, \quad (1)$$

де  $A_i$  – визначені коефіцієнти [7],  $t$  – інтерпольований час існування поверхні. Визначення  $\sigma(t)$  здійснюються на основі різниць максимальних тисків для різних капілярів, закріплених нерухомо один відносно одного, тобто не використовуються абсолютні значення тиску та рухомі системи, що значно збільшує точність методики вимірювання та надійність приладу.

Таким чином, ми отримуємо криві  $\sigma(t)$  для капілярів з різними радіусами та глибиною занурення в широкому часовому діапазоні. Це у свою чергу дозволяє дослідити вплив динамічних ефектів, в'язкості рідини, глибини занурення капілярів, різної площі та об'єму поверхні меніска на вимірний ПН та ввести відповідні поправки до значення ПН. Залежність площі  $S$  та об'єму  $V$  меніска в момент максимального тиску  $P_{\max}$  в ньому одержується за допомогою розробленої математичної моделі меніска в момент максимального тиску, описаної в [7]:

$$\begin{aligned} \frac{S}{r^2} = & 9,9114 - 3,249 \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} - \\ & - 0,9144 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^2 + 2,0972 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^3 + \\ & + 0,2337 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^4 - 1,1268 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^5 - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & - 0,0749 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^6 + 0,35971 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^7 + \\ & + 0,0087 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^8 - 0,04480 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^9, \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{V}{r^3} = & 3,9102 - 1,6069 \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} - \\ & - 0,5481 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^2 + 1,1524 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^3 + \\ & + 0,1293 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^4 - 0,6252 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^5 - \\ & - 0,0353 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^6 + 0,1979 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^7 + \\ & + 0,003068 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^8 - 0,0242 \left( \frac{\Delta pgr_{\text{кан}}}{P_{\max}} \right)^9. \quad (3) \end{aligned}$$

Отримана таким чином площа меніска  $S$  може бути використана при розрахунку залежності ПН від ефективного часу адсорбції, що в свою чергу дозволить порівнювати результати вимірювання за методом максимального тиску у бульбашці з іншими методами визначення ДПН розчинів ПАР.

## ВИСНОВКИ

Використання трьохкапілярного приладу для вимірювання поверхневого натягу рідин, а також описана вище методика дозволяють без додаткових прецизійних встановлень капілярів в процесі проведення вимірювання визначити поверхневий натяг розчину ПАР для конкретного часу існування розділу фаз, густину розчину, а також отримувати часову залежність поверхневого натягу такого розчину. Приведені залежності дають можливість розрахувати площу і об'єм меніска в момент максимального тиску в ньому на основі вимірюваного максимального тиску в процесі утворення бульбашки, попередньо визначених чи вимірних різниці густин досліджуваного розчину і газу в газовому меніску, а також внутрішнього радіусу капіляра.

1. Кісіль І. С. Визначення поверхневого натягу рідин на основі вимірюваного максимального тиску в газовому меніску / І.С. Кісіль // Методи та прилади контролю якості. – 1997. – № 1. – С. 50 – 55. 2. Sugden S. The Determination of Surface Tension from the Maximum Pressure in Bubbles. / S. Sugden //

- J. Chem. Soc. London.* – 1922, 121. – P. 858–866.
3. Sugden S. *The Determination of Surface Tension from the Maximum Pressure in Bubbles. Part. II* / S. Sugden // *J. Chem. Soc. London.* – 1924, 125. – P. 27–31.
4. Smith T. *Automatic recording of liquid surface tension* / T. Smith, H. Schlein // *The review of scientific instruments.* – 1968. – №3. – P. 302–306.
5. Kloubek J. *Messung der dynamischen Oberflächenspannung mittels der Methode des maximalen Blasendrucks* / J. Kloubek // *Tenside.* – 1968. H.11/12. F5. – S. 317–323.
6. Kloubek J. *Measurement of the dynamic surface tension by the maximum bubble. II. Calculation of the effective age of the solution–air interface* / J. Kloubek // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1972, v.41. – №1. – P. 1–6.
7. Кісіль І.С. Удосконалена методика і прилад для вимірювання поверхневого натягу рідин методом максимального тиску в газовій бульбашці / І.С. Кісіль, А.В. Кулиняк, Ю.М. Кучірка // *Методи та прилади контролю якості.* – № 17. – 2006. – С.47–52.

**Поступила в редакцію 15.12.2011 р.**

**Рекомендовано до друку Оргкомітетом 6-ї Мн/т конференції «Сучасні прилади, матеріали і технології для неруйнівного контролю і технічної діагностики машинобудівного і нафтогазопромислового обладнання».**