



УКРАЇНА

(19) UA (11) 89128 (13) C2
(51) МПК (2009)
G01N 13/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИМІРЮВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН

1

2

(21) а200807743

(22) 06.06.2008

(24) 25.12.2009

(46) 25.12.2009, Бюл.№ 24, 2009 р.

(72) КІСІЛЬ ІГОР СТЕПАНОВИЧ, КІСІЛЬ РОМАН
ІГОРОВИЧ, КУЧІРКА ЮРІЙ МИХАЙЛОВИЧ(73) ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕ-
ХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАФТИ І ГАЗУ

(56) SU 1140008, А, 15.02.1985

RU 2229110, С1, 20.05.2004

SU 817533, А, 30.03.1981

US 6085577, А, 11.07.2000

US 4416148, А, 22.11.1983

(57) Спосіб вимірювання поверхневого натягу рі-
дин, що включає вимірювання максимального тиску у газовому пухирці за допомогою занурених у

досліджувану рідину капілярів, який відрізняється тим, що використовують три каліброваних за внутрішніми отворами капіляри, розміщені вертикально у досліджуваній рідині, причому перший і другий капіляри вибирають з однаковими внутрішніми діаметрами отворів, а нижній торець першого із них розміщують у досліджуваній рідині вертикально вище нижнього торця другого капіляра на задану відстань, нижній торець третього капіляра з більшим внутрішнім діаметром отвору розміщують на однаковому рівні із нижнім торцем другого капіляра, вимірюють максимальні тиски при утворенні газових пухирців із вихідних отворів кожного із трьох капілярів, а поверхневий натяг розраховують за допомогою відповідної залежності.

Винахід відноситься до вимірювальної техніки, а саме: до вимірювання поверхневого натягу рідин на межі їх контакту із газом (повітрям) шляхом вимірювання максимального тиску у газовому пухирці, що є важливим для фізичної і колоїдної хімії рідин і їх розчинів.

Відомий спосіб вимірювання поверхневого натягу а шляхом вимірювання максимального тиску у газовому пухирці, який утворюється із одного каліброваного за внутрішнім отвором капіляра, зануреного в досліджувану рідину на глибину Н. Поверхневий натяг при цьому розраховують на основі виміряного максимального тиску $P_{\text{макс}}$ при утворенні газового пухирця із вихідного отвору капіляра таким чином [Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензометрия. -СПб.: 1994. - 320с]:

$$\sigma = (\sigma_{\text{макс}} - \Delta\rho g(H+z))R_0/2, \quad (1)$$

де $\Delta\rho$ - різниця густин досліджуваної рідини і газу у пухирці, g - прискорення вільного падіння, R_0 і z - відповідно радіус кривизни газового пухирця у його вершині і віддаль від неї до торця капіляра в момент максимального тиску у пухирці.

Недоліком такого способу з використанням однокапілярного пристрою є те, що згідно (1) для визначення поверхневого натягу σ необхідно попередньо визначити різницю густин $\Delta\rho$, виміряти глибину занурення капіляра у рідину Н, а також визначити параметри z і R_0 пухирця в момент мак-

симального тиску в ньому. Якщо величини $\Delta\rho$ і Н шляхом відповідних процедур можуть бути попередньо визначеними або виміряними, то параметри z і R_0 безпосередньому вимірюванню не піддаються. Вони є залежними від капілярної сталості рідини $a^2 = \sigma/(\Delta\rho g)$. Тому приймають для внутрішніх радіусів капілярів $r \leq 0,25\text{мм}$, $z \approx R_0 \approx r$, що вносить методичну похибку в результат вимірювання σ до 0,5%.

Найбільш близьким до запропонованого є відомий спосіб вимірювання поверхневого натягу рідин шляхом вимірювання максимального тиску у газовому пухирці з використанням двокапілярного пристрою [Смит Т., Шлейн Г. Автоматическая система для регистрации поверхностного натяжения// Приборы для научного исследований, 1968, т.39, №3. - С.15-19], при якому різницю глибин занурення двох капілярів у рідину $\Delta H = H_1 - H_2$ вибирають з урахуванням різниці радіусів їх вихідних отворів r_1 і r_2 таким чином:

$$(r_2 - r_1)/3 = \Delta H/2 \quad (2)$$

Слід зазначити, що такий спосіб дозволяє включити вплив глибини занурень капілярів у досліджувану рідину ($r_2 > r_1$, $H_1 > H_2$) і різниці густин $\Delta\rho$ на результат вимірювання σ . Однак методична похибка такого способу може становити 0,3% і викликана похибкою наближеної залежності для розрахунку а таким способом:

(19) UA (11) 89128 (13) C2

$$\sigma \approx \frac{\Delta P_{\text{макс.}}}{2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)} \quad (3)$$

яка отримана в результаті нехтування другим і третім членом правої частини рівняння Шредингера [Cuny K.N., Wolf K.L. Prazisierung der Blasendruck Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten// Ann/ der Physik, 1956, G, t.17, №2-3. - S.57-77].

В основу винаходу покладено задачу підвищення точності вимірювання поверхневого натягу шляхом вимірювання максимального тиску в газовому пухирці шляхом виключення необхідності попереднього визначення різниці густин між досліджуваною рідиною і газом (повітрям) в пухирці і глибин занурення каліброваних за внутрішнім отвором капілярів у досліджувану рідину.

Задача вирішується завдяки тому, що використовують три каліброваних за внутрішніми отворами капіляри, причому перший і другий капіляри вибирають з однаковими внутрішніми діаметрами отворів, а нижній торець першого із них розміщують вертикально у досліджуваній рідині вище нижнього торця другого капіляра на задану відстань, нижній торець третього капіляра з більшим внутрішнім діаметром отвору розміщують на однаковому рівні із нижнім торцем другого капіляра, вимірюють максимальні тиски при утворенні газових пухирців із вихідних отворів кожного із трьох капілярів, а поверхневий натяг розраховують за допомогою відповідної залежності.

Використання запропонованого способу дозволить виключити із процедури вимірювання поверхневого натягу шляхом вимірювання максимального тиску у газовому пухирці необхідність попереднього визначення чи вимірювання різниці густин між досліджуваною рідиною і газом у пухирці, а також глибин занурення каліброваних капілярів у досліджувану рідину.

Сутність запропонованого способу пояснюється рисунком на Фіг.1, де 1, 2 і 3 - калібровані за

внутрішніми отворами капіляри ($r_1=r_2$, $r_3>r_1$) і наступним аналітичним обґрунтуванням.

Максимальні тиски в 1-му, 2-му і 3-му капілярах при утворенні із них газових пухирців будуть такими:

$$P_{\text{макс.1}}=2\sigma/R_{01}+\Delta\rho g(H+z_{01}); \quad (4)$$

$$P_{\text{макс.2}}=2\sigma/R_{02}+\Delta\rho g(H+\Delta H+z_{02}); \quad (5)$$

$$P_{\text{макс.3}}=2\sigma/R_{03}+\Delta\rho g(H+\Delta H+z_{03}); \quad (6)$$

де ΔH - строго фіксована наперед задана віддаль між нижнім торцем 1-го капіляра і нижніми торцями 2-го і 3-го капілярів, які опускаються на довільну але однакову глибину H .

Після віднімання тисків $P_{\text{макс.3}}-P_{\text{макс.2}}$ і $P_{\text{макс.2}}-P_{\text{макс.1}}$ отримаємо, що

$$P_{\text{макс.3}}-P_{\text{макс.2}}=2\sigma(1/R_{03}-1/R_{02})+\Delta\rho g(z_{03}-z_{02}); \quad (7)$$

$$\Delta\rho g=(P_{\text{макс.2}}-P_{\text{макс.1}})/\Delta H \quad (8)$$

Так як $R_{01}=R_{02}$ і $Z_{01}=Z_{02}$.

Підставляючи вираз згідно (8) у рівняння (7), отримаємо, що

$$P_{\text{макс.3}}-P_{\text{макс.2}}=2\sigma/R_{03}-2\sigma/R_{02}+(P_{\text{макс.2}}-P_{\text{макс.1}})(z_{02}-z_{01})/\Delta H \quad (9)$$

Звідси знаходимо, що

$$\sigma = \frac{P_{\text{макс.3}} - P_{\text{макс.2}}}{2(1/R_{03} - 1/R_{02})} - \frac{(P_{\text{макс.2}} - P_{\text{макс.1}})(z_{02} - z_{01})/\Delta H}{2(1/R_{03} - 1/R_{02})} \quad (10)$$

Слід відмітити, що $R_{01}=R_{02}$, а $z_{01}=z_{02}$ так як $r_1=r_2$. Крім цього $R_{01}/a=f_1(r_1/a)$, $R_{03}/a=f_1(r_3/a)$, $z_{01}/a=f_2(r_1/a)$, $z_{03}/a=f_2(r_3/a)$. Вказані функції представляють собою поліноміальні залежності виду:

$$R_0/a = \sum_{i=0}^n C_i \cdot (r/a)^i \quad (11)$$

$$z_0/a = \sum_{i=0}^n D_i \cdot (r/a)^i \quad (12)$$

де C_i і D_i - коефіцієнти поліноміальних залежностей (11) і (12) згідно табл. 1 і табл. 2 відповідно, n - степінь поліноміальних залежностей, $i=0 \div n$.

Таблиця 1

Значення коефіцієнтів поліноміальних залежностей $R_0/a = \sum_{i=0}^n C_i \cdot (r/a)^i$

n	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
2	9,475	-10,97	4,022					
3	-1,891	5,607	-3,144	0,9629				
4	0,8291	-1,718	2,641	-0,8392	0,1955			
5	-0,004735	1,487	-1,378	1,378	-0,368	0,05353		
6	-0,005775	1,594	-1,7	1,72	-0,5291	0,08993	-0,003145	
7	0,003819	0,5994	1,902	-3,238	2,855	-1,137	0,2236	-0,01679

Таблиця 2

Значення коефіцієнтів поліноміальних залежностей $z_0/a = \sum_{i=0}^n D_i \cdot (r/a)^i$

n	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇
2	0,1105	1,177	-0,1757					
3	-0,4434	2,08	-0,5846	0,05621				
4	-0,2634	1,667	-0,2885	-0,02936	0,008726			
5	0,1199	0,2517	1,338	-0,8498	0,1992	-0,01667		
6	0,004303	0,6655	0,7767	-0,4747	0,06654	0,00714	-0,001711	
7	-0,00267	1,279	-1,245	2,053	-1,507	0,5303	-0,09085	0,006125

Підставляючи в (10) замість R_0/a і z_0/a вирази $f_1(r_1/a)$, $f_1(r_3/a)$, $f_2(r_1/a)$ і $f_2(r_3/a)$, одержимо кінцево

$$\sigma = \frac{P_{\text{макс.3}} - P_{\text{макс.2}}}{2[(1/f_1(r_2/a) - 1/f_1(r_1/a)]/a} - \frac{a(P_{\text{макс.2}} - P_{\text{макс.1}})(f_2(r_2/a) - f_2(r_1/a))/\Delta H}{2[(1/f_1(r_2/a) - 1/f_1(r_1/a)]/a} \quad (14)$$

де $a = \sqrt{\sigma/\Delta p}$.

Значення Δp буде визначеним згідно (8) на основі вимірюваних тисків $P_{\text{макс.1}}$ і $P_{\text{макс.2}}$ та відомого значення ΔH . Тоді визначення значення σ на основі попередньо визначених значень ΔH , r_1 , r_2 , а також вимірюваних максимальних тисків $P_{\text{макс.1}}$, $P_{\text{макс.2}}$, $P_{\text{макс.3}}$, буде зводиться до розв'язку рівняння (11), наприклад, ітераційним методом після підстановки в нього конкретних виразів поліноміальних залежностей $f_1(r/a)$ і $f_2(r/a)$ з урахуванням вибраного показника n (табл. 1 і табл. 2).

Електро-пневматична функціональна схема пристрою, який реалізує запропонований спосіб вимірювання поверхневого натягу рідин, приведена на Фіг.2. На приведеній схемі: БЖ - блок електричного живлення; КМ - мікрокомпресор; Д31, Д32 - змінні пневматичні дроселі; V1, V2 - пневматичні емності; Стаб. - пневматичний стабілізатор; ДП1 - постійний пневматичний дросель; ЗЕ1...ЗЕ8 - мікрокран електропневматичний; АЦП - аналого-цифровий перетворювач; Д - аналоговий давач тиску; ПК - персональний комп'ютер; МК - механізм фіксованого кріплення капілярів; Т - цифровий давач температури; НЕ - нагрівний елемент; БК - блок комутації; 1...3 - калібровані капіляри; 4 - посудина з термоізоляцією для досліджуваної рідини; 5; 6 - поплавки пневматичного стабілізатора.

Принцип роботи пристрою полягає в наступному. За допомогою тумблера "Мережа" включають ПК, КМ і БЖ. В результаті на виході пневматичного стабілізатора Стаб. буде стабілізований тиск досліджуваного газу (повітря) $P_{\text{стаб.}}$, рівний, наприклад 1000Па, що досягається шляхом підбору маси конусного поплавка 6 стабілізатора МК. Тиск $P_{\text{стаб.}}$ повинен бути більшим від максимально можливого максимального тиску $P_{\text{макс.можл.}}$ у газових пухирцях ($P_{\text{стаб.}} \approx (1,1...1,2)P_{\text{макс.можл.}}$) при їх утворенні із трьох каліброваних капілярів у всі можливі досліджувані рідини з найбільш можливим поверхневим натягом $\sigma \leq 100 \text{ мН/м}$ при $H \leq 10 \text{ мм}$,

$\Delta H \leq 5 \text{ мм}$, $\Delta p \leq 1000 \text{ кг/м}^3$ і $r_1=r_2 \geq 0,25 \text{ мм}$, $r_3 \geq 0,5 \text{ мм}$. При таких параметрах $P_{\text{макс.можл.}} \approx 900 \text{ Па}$. Однак значення тиску $P_{\text{стаб.}}$ повинно бути строго стабілізованим і наперед відомим.

Слід відмітити, що всі мікрокрани пневматичні ЗЕ1...ЗЕ8 в початковому положенні повинні перебувати в закритому стані, а їх включення (відкриття) здійснюється за допомогою спеціально розробленої програми ПК.

Опускають за допомогою механізму МК капіляри 1, 2 і 3 у досліджувану рідину 5 на довільну глибину H ($H \leq 10 \text{ мм}$). Причому за допомогою механізму МК попередньо встановлюють однаковий вертикальний рівень нижніх торців капілярів 2 і 3, а нижній торець капіляра 1 встановлюють вище на строго задану величину ΔH , наприклад 5мм.

Запускають в роботу спеціальну програму ПК, в результаті чого відбудуться наступні операції:

1) включиться мікрокран ЗЕ2. На вхід давача тиску Д поступить надлишковий атмосферний тиск $P_{\text{надл.0}}=0 \text{ Па}$, а через АЦП на вхід ПК поступить електричний сигнал $U_{\text{надл.0}}$. Після цього мікрокран ЗЕ2 виключиться;

2) включиться мікрокран ЗЕ1. На вхід давача тиску Д поступить тиск $P_{\text{стаб.}}$, а через АЦП на вхід ПК поступить електричний сигнал $U_{\text{стаб.}}$. Після цього мікрокран ЗЕ1 виключиться;

3) в ПК за допомогою залежності $K=(P_{\text{стаб.}} - P_{\text{надл.0}})/(U_{\text{стаб.}} - U_{\text{надл.0}})$ здійсниться розрахунок реального коефіцієнта передачі K давача Д;

4) одночасно включаються ЗЕ3, ЗЕ4 і ЗЕ6. В результаті із капіляра 3 будуть утворюватися газові пухирці. При дослідженні поверхневого натягу чистих однокомпонентних рідин часовий інтервал між утвореннями пухирців повинен становити (3...5)с. Регулюють цей інтервал за допомогою змінного пневматичного дроселя Д32. На вхід давача тиску поступить тиск $P_{\text{макс.3}}$, а на вхід ПК через АЦП поступить електричний сигнал $U_{\text{макс.3}}$. Після цього ЗЕ3, ЗЕ4 і ЗЕ6 виключаються;

5) одночасно включаються ЗЕ3, ЗЕ5 і ЗЕ6. В результаті із капіляра 2 будуть утворюватися газові пухирці. При дослідженні поверхневого натягу чистих однокомпонентних рідин часовий інтервал між утвореннями пухирців повинен становити (3...5)с. Регулюють цей інтервал за допомогою змінного пневматичного дроселя Д32. На вхід давача тиску поступить тиск $P_{\text{макс.2}}$, а на вхід ПК че-

рез АЦП поступить електричний сигнал $U_{\text{макс.2}}$. Після цього ЗЕ3, ЗЕ5 і ЗЕ6 виключаються;

б) одночасно включаються ЗЕ3, ЗЕ7 і ЗЕ6. В результаті із капіляра 1 будуть утворюватися газові пухирці. При дослідженні поверхневого натягу чистих однокомпонентних рідин часовий інтервал між утвореннями пухирців повинен становити (3...5)с. Регулюють цей інтервал за допомогою змінного пневматичного дроселя Д32. На вхід датчика тиску поступить тиск $P_{\text{макс.1}}$, а на вхід ПК через АЦП поступить електричний сигнал $U_{\text{макс.1}}$. Після цього ЗЕ3, ЗЕ7 і ЗЕ6 виключаються;

7) в ПК за допомогою програми здійсниться перерахунок електричних сигналів у значення максимальних тисків таким чином $P_{\text{макс.1}}=K \cdot (U_{\text{макс.1}} - U_{\text{надл.0}})$, $P_{\text{макс.2}}=K \cdot (U_{\text{макс.2}} - U_{\text{надл.0}})$, $P_{\text{макс.3}}=K \cdot (U_{\text{макс.3}} - U_{\text{надл.0}})$.

8) на основі розрахованих значень $P_{\text{макс.2}}$ і $P_{\text{макс.1}}$, а також відомого значення ΔH згідно (8) здійсниться розрахунок величини Δp_g ;

9) на основі розрахованих значень $P_{\text{макс.1}}$, $P_{\text{макс.2}}$, $P_{\text{макс.3}}$ за допомогою залежності (14), а також розрахованого значення Δp_g ітераційним методом буде розраховане значення поверхневого натягу σ досліджуваної рідини. При цьому будуть використані поліноміальні залежності (11) і (12), а також значення коефіцієнтів цих залежностей згідно табл. 1 і табл. 2, наприклад для $n=7$, що попередньо буде закладено в програмі. Результати розрахунку σ і Δp будуть представлені на дисплеї ПК;

10) піднімають капіляри із досліджуваної рідини за допомогою програми ПК здійснюють почергову продувку всіх капілярів від залишків в них досліджуваної рідини. При цьому включаються і виключаються одночасно спочатку ЗЕ4 і ЗЕ8, а потім ЗЕ7 і ЗЕ8. На процес вимірювання поверхневого натягу а запропонованим способом з використанням трьохкапілярного пристрою закінчується.

При дослідженні температурної залежності σ рідин і розчинів використовуються нагрівний елемент НЕ і цифровий датчик температури T , а для дослідження динамічного поверхневого натягу розчинів рідин використовують змінний пневматичний дросель Д32.

Змінний дросель Д31 призначений для налаштування режиму роботи пневматичного стабілізатора Стаб., пневматичні ємності V_1 і V_2 призначені для усунення пульсацій тиску на вході і виході стабілізатора Стаб., а постійний дросель ДП1 для обмеження витрати газу із стабілізатора Стаб.

Таким чином застосування запропонованого способу дозволить досягнути такий технічний результат від його використання: виключити вплив глибин занурення каліброваних капілярів у досліджувану рідину і її густини на результат вимірювання поверхневого натягу рідин шляхом вимірювання максимальних тисків у газових пухирцях при їх утворенні із цих капілярів.

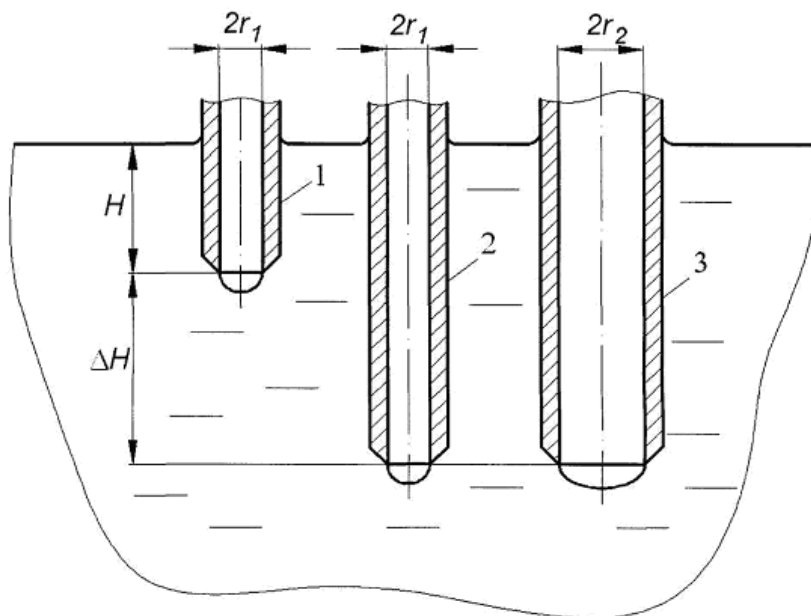
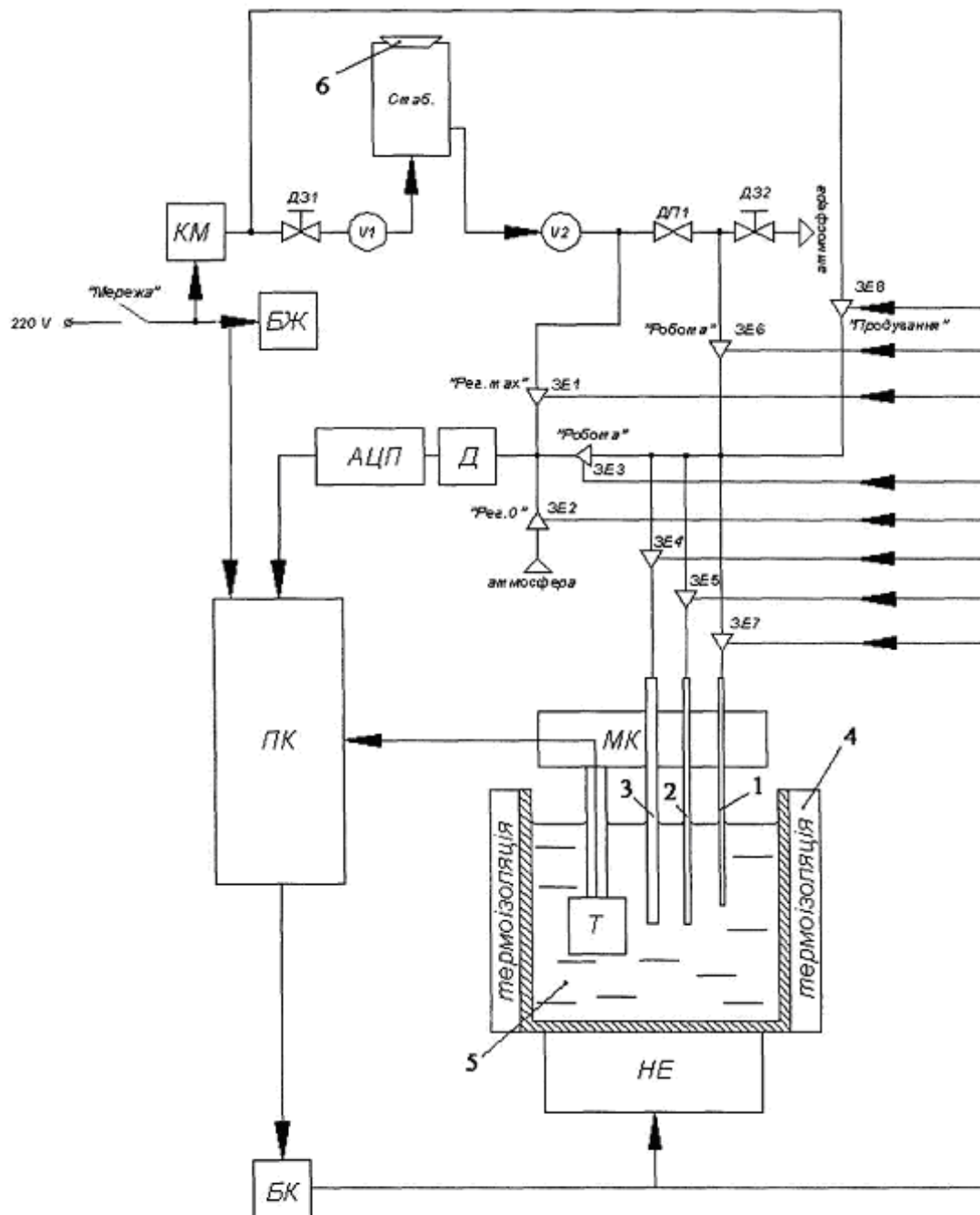


Fig. 1



Фіг. 2