

УДК 541.1 + 681.2

**ПРИЛАД ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН НА ОСНОВІ МЕТОДУ ВИТЯГУВАННЯ КІЛЬЦЯ****Л. А. Витвицька, О. Б. Барна, І. С. Кісіль, Ю.М. Кучірка***Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, e-mail: zarichna@nung.edu.ua*

*Встановлено, що при відриві кільця від поверхні порушується статична рівновага останньої, що впливає на поверхневий натяг рідини. Тому запропоновано визначати залежність між прикладеною силою за об'ємом піднятої кільцем рідини та висотою його підняття до досягнення моменту відриву кільця від поверхні. За характером залежності між об'ємом та висотою пропонується визначати значення поверхневого натягу. На основі запропонованого методу розроблено пристрій, який в загальному складається з електромеханічного, електричного вузлів та ЕОМ. Процес підняття кільця здійснюється та контролюється автоматично за допомогою крокового двигуна. Значення висоти підняття та об'єму, перетворені в електричний сигнал, обробляються за закладеною в ЕОМ програмою, порівняння експериментальної залежності із теоретичною дозволяє визначити значення поверхневого натягу.*

*Ключові слова: поверхневий натяг, вимірювання, метод витягування кільця.*

*Установлено, что при отрыве кольца от поверхности нарушается статическое равновесие последней, которое влияет на поверхностное натяжение жидкости. Поэтому предложено определять зависимость между приложенной силой по объему поднятой кольцом жидкости и высотой его поднятия до достижения момента отрыва кольца от поверхности. По характеру зависимости между объемом и высотой предлагается определять значение поверхностного натяжения. На основе предложенного метода разработано устройство, которое в общем состоит из электромеханического, электрического узлов и ЭВМ. Процесс поднятия кольца осуществляется и контролируется автоматически с помощью шагового двигателя. Значение высоты поднятия и объема, преобразованные в электрический сигнал, обрабатываются по заложенной в ЭВМ программе, сравнение экспериментальной зависимости с теоретической позволяет определить значение поверхностного натяжения.*

*Ключевые слова: поверхностное натяжение, измерение, метод вытягивания кольца.*

*Established that the separation from the surface of the ring is broken static equilibrium latter affecting the surface tension of the liquid. Therefore proposed to determine the relationship between the applied force raised by volume liquid ring and raise it to the height of achievement until clear of the ring from the surface. By the nature of relationship between volume and height to determine values of surface tension. Based on the proposed method developed device that generally consists of electromechanical, electrical components and computers. The process of lifting ring is made and controlled automatically by a stepper motor. Value lifting height and volume converted into an electrical signal is processed by a computer program laid, depending on the experimental comparison of the theoretical value to determine surface tension.*

*Keywords: surface tension, measuring, method of extension ring.*

**Вступ.** Одним з важливих показників при контролі якості чистих рідин та розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР) є поверхневий натяг (ПН) на межі розділу рідина-газ, за допомогою якого можна досліджувати адсорбцію ПАР на межу розділу фаз, визначити

концентрацію ПАР у розчинах в різні моменти часу існування цієї межі розділу. Визначити залежність зміни концентрації ПАР у розчинах в часі можна шляхом дослідження залежності ПН розчину від часу існування поверхні розділу фаз, тобто шляхом дослідження динамічного

поверхневого натягу (ДПН). Чим більшою є концентрація ПАР у розчині і більш поверхнево-активнішою є ПАР, тим швидше і при менших її концентраціях у розчині досягається рівноважне значення поверхневого натягу (РПН).

Незважаючи на значну кількість методів визначення ПН, всі вони відносяться до непрямих методів і пов'язані або з руйнуванням поверхні розділу фаз, або з вимірюваннями у дуже малому об'ємі (краплі) рідини, що в значній мірі впливає на точність вимірювання, особливо при дослідженні розчинів ПАР, де похибка може становити 40%. Це пояснюється тим, що при руйнуванні поверхні порушується адсорбційна рівновага і для її відновлення до попереднього стану необхідний певний час. Для різних розчинів ПАР цей час коливається від декількох секунд до декількох годин і визначити його з достатньою точністю неможливо, оскільки він залежить від багатьох чинників: концентрації і компонентного складу розчинів ПАР, площі зруйнованої поверхні, інтенсивності переміщення, температури рідини тощо. При застосуванні методів, коли досліджується тільки крапля розчину, концентрація ПАР і час встановлення РПН у краплі може відрізнитися від аналогічних характеристик того ж розчину, але більшого об'єму [1].

Приведене вище вказує на необхідність розроблення методів і приладів для вимірювання як РПН, так і ДПН розчинів ПАР без руйнування поверхні розділу фаз, без проведення досліджень за допомогою однієї краплі розчину, який може за концентрацією ПАР відрізнитися від значно більшого об'єму цього ж розчину.

**Постановка задачі.** Найбільш придатними для удосконалення з точки зору реалізації вищенаведених вимог є методи витягування тіл правильної геометричної форми із досліджуваного розчину ПАР. В основі цих методів лежить залежність між величиною ПН і максимальним значенням сили, яка вертикально прикладена до тіла для його витягування з розчину ПАР [2]. При витягуванні з розчину тіла прикладена сила проходить через максимум і далі зменшується аж до руйнування меніска між тілом і розчином ПАР. Якщо для вимірювання сили використовуються ваги, які працюють за відхиленням, тобто сила визначається як функція зміщення деякого пружного елемента приладу для вимірювання сили, то відрив тіла настає одночасно з досягненням максимуму прикладеної сили. При використанні електроваг, в основі яких лежить

нульовий принцип зрівноважування, руйнування меніска і відрив від поверхні відбувається за межами максимуму сили. Це дає можливість відокремити точку максимуму сили і критичну точку відриву від поверхні [3]. Найбільш придатним для дослідження розчинів ПАР і удосконалення є метод витягування кільця, оскільки у порівнянні з іншими методами витягування різних тіл прикладена до кільця сила і висота його підняття до руйнування меніска є значно більшими в силу утворення при піднятті кільця двох менісків - всередині і ззовні кільця.

**Теоретичні викладки.** Для теоретичного обґрунтування запропонованого вище розроблена математична модель процесу підняття кільця, яка представляє собою залежність між значенням ПН, прикладеною до кільця силою і висотою підняття кільця для постійних розмірів кільця і різниці густин рідини і газу (повітря). Методика одержання такої залежності наступна.

За основу взяте рівняння капілярності Юнга-Лапласа [1], яке визначає перепад тиску через капілярну поверхню в будь-якій її точці (рис. 1, точка С):

$$\Delta P_c = P_\beta - P_\alpha = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (1)$$

де  $P_\beta, P_\alpha$  - величини тисків у верхній і нижній фазах в точці С;  $\sigma$  - поверхневий натяг на межі розділу фаз;  $R_1, R_2$  - основні радіуси кривизни поверхні розділу в даній точці у взаємоперпендикулярних січеннях.

Радіуси  $R_1, R_2$  можуть бути визначені геометрично таким чином:

$$R_1 = \frac{dS}{d\psi}, \quad R_2 = \frac{x}{\sin \psi}, \quad (2)$$

де  $\psi$  - кут нахилу дотичної до поверхні розділу в певній точці,  $S$  - довжина дуги профілю меніска,  $x$  - горизонтальна координата точки С.

Перепад тиску  $\Delta P_c$  через поверхню зовнішнього меніска в точці С знаходимо через різницю густин фаз розчину і газу  $\Delta \rho$  згідно з умовою механічної рівноваги

$$\Delta P_c = \Delta \rho g z, \quad (3)$$

де  $z$  - вертикальна координата точки С,  $g$  - прискорення земного тяжіння.

Для уникнення складних перетворень у рівняннях при співставленні різних розмірних

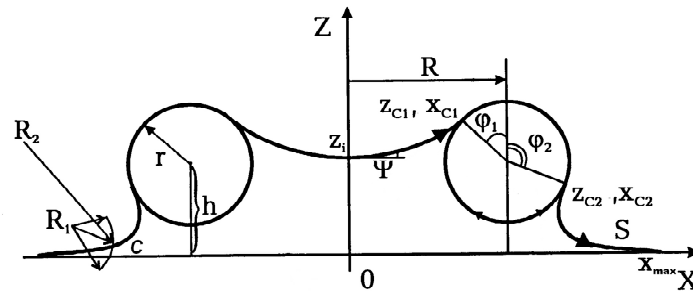


Рисунок 1 – Кільце з контурами поверхні розділу фаз з профілями внутрішнього і зовнішнього менісків

величин слід скласти відповідні рівняння у безрозмірній формі. Для цього, скориставшись капілярною сталою рідина  $a^2 = \sigma/(\Delta\rho g)$ , введемо безрозмірні величини координат  $x^*$ ,  $z^*$ , площі  $S^*$ , радіусів  $R^*$ ,  $r^*$ :

$$\begin{aligned} x^* &= x/a, \quad z^* = z/a, \quad S^* = S/a^2, \\ R^* &= R/a, \quad r^* = r/a, \end{aligned} \quad (4)$$

де  $R$  - радіус кільця;  $r$  - радіус дроту, з якого виготовлене кільце.

Тоді рівняння (1) з урахуванням (2) – (4) буде таким:

$$\frac{d\psi}{dS^*} = z^* - \frac{\sin\psi}{x^*}. \quad (4)$$

Користуючись простими геометричними викладками (рис.1), можна знайти таку залежність між координатами точок поверхні та її кривизною [2]:

$$\frac{dx^*}{dS^*} = \cos\psi, \quad \frac{dz^*}{dS^*} = \sin\psi. \quad (5)$$

Система рівнянь (4) і (5) описує внутрішній і зовнішній профілі поверхні розділу фаз. Однак для випадку зовнішнього профілю необхідно врахувати від'ємний радіус кривизни  $R_2$  і протилежний у порівнянні з внутрішнім профілем напрямок інтегрування диференційного рівняння (4) (для внутрішнього профілю від осі симетрії до поверхні кільця, для зовнішнього - від кільця до рівня незбуреної поверхні). Тому для зовнішнього профілю у рівняння (4) необхідно ввести від'ємну початкову кривизну  $K^*$ :

$$\frac{d\psi}{dS^*} = -K^* + z^* - \frac{\sin\psi}{x^*}. \quad (6)$$

Безрозмірний об'єм  $V^* = V/a^3$ , утворений обертанням навколо осі симетрії кривої профілю розділу фаз в диференційній формі можна подати таким чином:

$$\frac{dV^*}{dS^*} = \pi \cdot x^{*2} \sin\psi. \quad (7)$$

Безрозмірну площу  $S_m^* = S_m/a^2$  меніскової поверхні можна знайти з рівняння

$$\frac{\partial S_m^*}{\partial S^*} = 2\pi x^*. \quad (8)$$

При розв'язанні системи рівнянь (4), (5), (7), (8) для опису внутрішнього меніска початковими умовами є координати точки, що знаходиться на осі симетрії кільця:

$$x^* = 0, \quad S^* = 0, \quad \psi = 0, \quad z^* = z_i^*. \quad (9)$$

Вибір  $z_i^* = 0$  відповідає стану поверхні до того, як кільце переходить через межу розділу фаз. Граничними умовами є наявність «поворотної точки»  $x_{\max}^* \geq R^* - r^*$  і розташування точки контакту внутрішнього контуру з кільцем у верхній половині кільця, тобто центральний кут контакту профілю внутрішнього меніску з кільцем повинен знаходитись в межах  $0 \leq \phi_1 \leq \pi/2$ .

За отриманими координатами точок контакту внутрішнього меніску з поверхнею кільця розраховується висота його підняття над рівнем незбуреної поверхні розділу фаз:

$$h^* = z_{c_1}^* - r^* \cos\phi_1. \quad (10)$$

При розв'язанні системи рівнянь (5) – (8) для опису зовнішнього меніска початковими умовами служать координати точки контакту профілю зовнішнього меніска з поверхнею

кільця:

$$\begin{aligned} \psi &= \varphi_2, \quad z^* = 0, \\ S^* &= 0, \quad x^* = R^* + r^* \sin \varphi_2, \\ K^* &= h^* + r^* \cos \varphi_2 \end{aligned} \quad (11)$$

за умови, що крайовий кут змочування рідиною поверхні кільця рівний нулю (повне змочування). Початкове значення кута  $\varphi_2$  задається у діапазоні  $\varphi_1 \leq \varphi_2 \leq 1,1 \varphi_1$ . Граничною умовою є асимптотичне наближення кривої зовнішнього контуру до лінії рівня незбуреної поверхні, тобто виконання умов  $K^* - z^* > 0, \psi < 0$ .

За розрахованими координатами точок дотику внутрішнього  $(x_{c_1}^*, z_{c_1}^*, \varphi_1)$  і зовнішнього  $(x_{c_2}^*, z_{c_2}^*, \varphi_2)$  менісків з поверхнею кільця і з рівнем незбуреної поверхні рідини  $(x_{\max}^*)$  та об'ємами, які утворені обертанням навколо осі Z зовнішнього  $V_{зовн}^*$  і внутрішнього  $V_{внут}^*$  менісків (за рівнянням (7)), можна розрахувати об'єм піднятої кільцем рідини при різних висотах  $h^*$  його підняття. Шуканий об'єм є складною фігурою обертання, яку розраховано через об'єми більш простих фігур:

$$\begin{aligned} V^* &= \pi x_{\max}^{*2} z_{c_1}^* - V_{внут}^* - \pi x_{\max}^{*2} z_{c_2}^* + V_{зовн}^* - \\ &- \pi x_{\max}^{*2} (z_{c_1}^* - z_{c_2}^*) + \pi/3 (z_{c_1}^* - h^*) (R^2 + R^* x_{c_1}^* + x_{c_1}^{*2}) + \\ &+ \pi/3 (h^* - z_{c_2}^*) (R^2 + R^* x_{c_2}^* + x_{c_2}^{*2}) - \\ &- \pi R^* r^{*2} (2\pi - \varphi_2 - \varphi_1) + \pi r^{*3} (\cos \varphi_2 - \cos \varphi_1). \end{aligned} \quad (12)$$

Внаслідок чисельного інтегрування вказаних диференційних рівнянь з наведеними граничними умовами методом Рунге-Кутта четвертого порядку отримані табличні дані про значення висоти кільця  $h_i^*$ , об'єму піднятої кільцем рідини  $V_i^*$ , кутів контакту внутрішнього  $\varphi_{1i}$  та зовнішнього  $\varphi_{2i}$  менісків та капілярної сталої  $a_i^2$ . Для отримання чисельної залежності  $a^2 = f(V)$  значення величин  $a^2, V, h$  (переведені в розмірні одиниці) інтерпольовано для розрахунку  $a_i^2$  та  $V$  при фіксованих значеннях  $h$ . Інтерпольовані значення апроксимовано сплайн-функціями і розраховано коефіцієнти полінома третього порядку виду:

$$a^2 = A + BV + CV^2 + DV^3 \quad (13)$$

для різних значень  $h$ .

Ці залежності аналогічні залежностям значення ПН від прикладеної до кільця сили  $F$ , оскільки  $a^2 = \sigma/\Delta\rho g, V = F/\Delta\rho g$ . Значення коефіцієнтів залежності (13) при  $R=7,7$  мм,  $r=0,25$  мм при різних значеннях  $h$  та середньо-квадратичне відхилення похибки апроксимації  $\delta$  подані в табл. 1.

Порівняння з експериментально отриманими аналогічними залежностями [3, 4] підтверджує правильність розробленої математичної моделі процесу підняття кільця (максимальна відмінність результатів до 10%).

Монотонне зростання функцій  $a^2 = f(V)$  до максимального значення і відсутність точок перетину кривих цієї залежності при різних значеннях висоти підняття кільця вказує на можливість вимірювання ПН без відриву кільця від поверхні розділу фаз.

Згідно з запропонованою методикою кільце необхідно підняти на фіксовану відносно досліджуваної поверхні висоту  $h$  до моменту відриву від поверхні, виміряти в цьому положенні прикладену до кільця силу, а значення капілярної сталої  $a^2$  слід розрахувати на основі залежності  $\sigma = f(V)$  для даного положення кільця при відомій різниці питомих ваг контактуючих фаз.

**Практична реалізація методу.** Для реалізації даного методу розроблений прилад (рис. 3), який складається з таких основних вузлів:

- 1 – вузол прецизійного пересування посудини з досліджуваною рідиною;
- 2 – вузол вимірювання прикладеної до кільця сили;
- 3 – вузол розрахунку ПН за отриманими залежностями  $\sigma = f(F)$ ;
- 4 – блок живлення приладу.

У вузол 1 входить чотириобмотковий кроковий двигун КД, який через передавальний механізм ПМ дискретно переміщує вгору-вниз столик С, на якому розміщена посудина П з досліджуваною рідиною. Робота двигуна керується ЕОМ через блок управління двигуном БУД почерговою подачею на його обмотки імпульсів напруги 5 В і тривалістю 10 мс. Застосований у пристрої кроковий двигун при подачі одного імпульса на відповідну обмотку дає можливість отримати мінімальний кут обертання на його валу рівний 108 кутових хвилин. Блок БУД за командою ЕОМ здійснює перемикання обмоток двигуна для його вмикання, реверсу чи зупинки, а також запобігає проходженню в інші блоки приладу імпульсних

Таблиця 1 – Коефіцієнти апроксимаційної залежності

$h$ , мм	A	B	C	D	$\delta$
1,0	-0,2427	0,0066	$4,2195 \times 10^{-5}$	$5,0619 \times 10^{-5}$	0,0644
1,2	-0,1788	0,0059	$2,9358 \times 10^{-5}$	$3,6230 \times 10^{-8}$	0,187
1,5	0,8983	-0,0043	$4,7755 \times 10^{-5}$	$-5,1149 \times 10^9$	0,1451
1,7	0,3429	0,0024	$2,0322 \times 10^{-5}$	$1,1663 \times 10^{-8}$	0,0185
2,0	0,5441	0,0024	$1,4175 \times 10^{-5}$	$8,7007 \times 10^{-9}$	0,0140
2,2	0,2186	0,0053	$5,8564 \times 10^{-6}$	$1,0541 \times 10^{85}$	0,0175
2,5	0,8185	0,0033	$7,0873 \times 10^{65}$	$6,1985 \times 10^{-9}$	0,0178
2,7	2,1167	-0,0027	$1,6539 \times 10^{-5}$	$8,8512 \times 10^{-10}$	0,0175
3,0	-6,9930	0,0387,	$-4,4147 \times 10^{-5}$	$2,5729 \times 10^{-8}$	0,0875
3,2	-4,1220	0,0277	$-2,9813 \times 10^{-5}$	$1,8381 \times 10^{-8}$	0,0969
3,5	-1,7799	0,0185	$-1,7469 \times 10^{-5}$	$1,1799 \times 10^{-8}$	0,0243
3,7	9,0003	-0,0233	$3,6960 \times 10^{-5}$	$1,2089 \times 10^{-8}$	0,0337
4,0	-14,2056	0,0574	$-5,4793 \times 10^{-5}$	$2,1608 \times 10^{-8}$	0,0233
4,2	-33,2646	0,1234	-0,0001	$4,9313 \times 10^{-8}$	0,0146

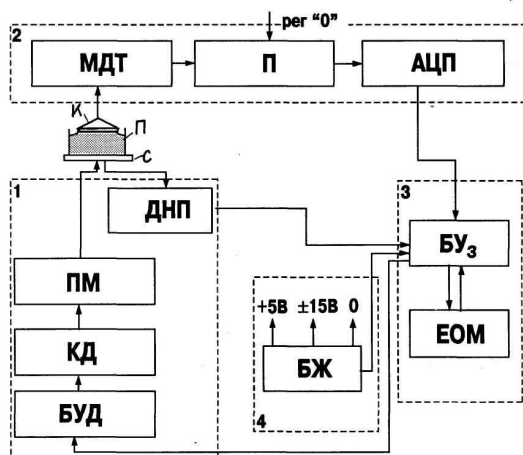


Рисунок 3 - Функціональна блок-схема приладу для вимірювання ПН

перешкод внаслідок роботи струмових обмоток двигуна. ПМ призначений для передачі обертового руху валу двигуна у поступальний рух столика (при оберті валу на  $360^\circ$  столик переміщується на 0,5 мм). Давач нульового положення ДНП, що представляє собою кнопковий вимикач, призначений для подачі на ЕОМ сигналу про те, що столик з посудиною знаходиться в крайньому нижньому положенні.

Вузол 2 складається із модифікованого давача тиску МДТ, сигнал з якого через підсилювач П подається на аналого-цифровий

перетворювач (АЦП).

Давач МДТ створений на базі давача перепаду тиску і є, по суті, електровагою, призначеною для вимірювання прикладеного до кільця зусилля. Чутливим елементом МДТ є ввімкнений у мостову схему тензорезистор. Нитка підвісу кільця К жорстко з'єднана із штоком (скляною балкою) давача тиску, напружений стан якого вимірюється тензорезистором.

Ввід в ЕОМ інформації про прикладену силу здійснюється у цифровій формі. Тому АЦП перетворює постійну напругу, величина якої еквівалентна прикладеному зусиллю, у двійковий код. При цьому значення напруги паралельно висвічується на цифровому чотирирозрядному табло. Живиться пристрій від мережі напругою  $220_{-33}^{+22}$  В з частотою  $50 \pm 1$  Гц.

Оскільки стандартною напругою, яка перетворюється в АЦП в код, є 1 В, то для підсилення сигналу з МДТ, що змінюється в межах декількох мВ, використано підсилювач з коефіцієнтом підсилення від 1000 до 5000.

Вузол 3 – це персональна ЕОМ з блоком узгодження БУЗ. ЕОМ призначена для керування всією роботою приладу, а також для розрахунку ПН за закладеними в її пам'ять теоретичними залежностями  $a^2 = f(V, h)$  при надходженні інформації про висоту кільця і виміряну силу. Блок БУЗ призначений для

забезпечення двостороннього зв'язку між ЕОМ та іншими блоками приладу. Він дозволяє комутувати сигнали від різних джерел і передавати їх по восьмибітному каналі вводу, узгоджує рівні всіх сигналів з прийнятими в ЕОМ, здійснює буферизацію шини даних.

Спеціально розроблений універсальний блок живлення БЖ (вузол 4) призначений для живлення всіх блоків приладу, що потребують низьких значень постійної напруги (+5В; ± 15 В).

Конструктивно пристрій виконаний у вигляді трьох окремих кабельно з'єднаних між собою модулів: вимірювального електромеханічного 1, електричного 2 та ЕОМ 3.

Управління всім процесом визначення  $a^2$  здійснюється за допомогою ЕОМ за закладеною в її пам'ять програмою. Значення густини досліджуваної рідини, а також всі необхідні команди про початок і кінець вимірювання вводяться через клавіатуру. На екрані монітора висвічується інформація про хід виконання програми, а також результати вимірювання і час існування поверхні розділу фаз.

Прилад працює в автоматизованому режимі за закладеною в пам'ять ЕОМ програмою. Для розрахунку ПН в ЕОМ введені залежності  $a^2 = f(V, h)$  і значення питомих ваг середовищ, поверхні розділу яких досліджується. На екрані дисплея висвічується інформація про хід виконання програми, а також результати розрахунку ПН та час існування поверхні розділу фаз. Робота приладу передбачена в двох режимах: настроювання та безпосереднього вимірювання. Настроювання проводиться при відведенні посудини з рідиною в нижнє положення за двома контрольними точками: при мінімальному навантаженні, коли кільце, вага якого заздалегідь відома, не зазнає ніякого додаткового зусилля і при навантаженні, близькому до максимального, коли до кільця підвішується тягарець, вагою, яка наближено

рівна максимальній вазі піднятої рідини, якщо капілярна стала  $a^2$  останньої рівна 7 мм<sup>2</sup>.

Метрологічне дослідження вказаного вище приладу, проведене методом структурного аналізу, який полягає у розчленуванні сумарної похибки на окремі складові, дозволило даний прилад віднести до класу точності 1,5; що підтвердили результати експериментальних досліджень.

## ВИСНОВКИ

На основі теоретичних розробок створено прилад, який дозволяє в автоматичному режимі з достатньою точністю проводити вимірювання динамічного та рівноважного поверхневих натягів як чистих рідин, так і розчинів поверхнево-активних речовин без руйнування поверхні розділу фаз.

1. Адамсон А. *Физическая химия поверхностей: пер. с англ./ А. Русанов.* – М.: Мир, 1979. – 568 с. 2. Русанов А. И. *Межфазная тензиометрия./ А. И. Русанов., В. А. Прохоров.* – С.-Петербург, «Химия». – 1994. – 400 с. 3. Bond W.D. *An Improved Apparatus for Interfacial Tension Measurement by the Ring Method / W. D. Bond, K. Bischoff, E. Sprunger // Rev. Sci. Instrum.* – 1973.- V.44. - №6. – P. 779. 4. Lunkerheimer K. *The Effekt of Contact Angle on Ring Tensiometry: An Experimental Study / K. Lunkerheimer // J. Colloid and Interface Science.- 1989.- Vol.131.- №2.- P. 580-583.* 5. Патент України №9651 *Спосіб визначення рівноважного і динамічного поверхневих натягів/ Кісіль І.С., Витвицька А.А., Бодник А.А.* – Івано-Франківськ. Чин. від 28.06.94.

Поступила в редакцію 12.11.2014р.

Рекомендували до друку: докт. техн. наук, проф. Древецький В.В. та докт. техн. наук, ст. н. с. Муравський Л.І.