

ВИМІРЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕЧОВИН

УДК 532.613

ВИМІРЮВАННЯ МІЖФАЗНОГО НАТЯГУ МЕТОДОМ ОБЕРТОВОЇ КРАПЛІ РІЗНИМИ МЕТОДИКАМИ

*І.С. Кісіль, О.Б. Барна**Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, (0342) 72-71-68, zarichna@nung.edu.ua*

Розглянуто суть методу обертової краплі для вимірювання міжфазного натягу двох нерозчинних одна в одній рідин. Представлено порівняння різних методик вимірювання міжфазного натягу методом обертової краплі та їх метрологічний аналіз. Розраховано безрозмірні параметри обертової краплі методом Рунге-Кутта 4-го порядку, які апроксимовано поліномом 7-го степеня. Розраховано відносні похибки різних методик методу обертової краплі та апроксимованої залежності.

Ключові слова: міжфазний натяг, метод обертової краплі, метрологічний аналіз, відносна похибка.

Рассмотрены суть метода вращающейся капли для измерения межфазного натяжения двух нерастворимых друг в друге жидкостей. Представлено сравнение различных методик измерения межфазного натяжения методом вращающейся капли и их метрологический анализ. Рассчитано безразмерные параметры вращающейся капли методом Рунге-Кутта 4-го порядка, которые аппроксимированы полиномом 7-й степени. Рассчитано относительные погрешности различных методик метода вращающейся капли и аппроксимированной зависимости.

Ключевые слова: межфазное натяжение, метод вращающейся капли, метрологический анализ, относительная погрешность.

The spinning drop method foundations of measuring interface tension between two immiscible liquids are considered. Different techniques of the spinning drop method and their metrology evaluation are compared. The dimensionless parameters of spinning drop are calculated using the fourth-order Runge-Kutta procedure and they are approximated by the seven-order polynomial dependence. The relative errors of the different techniques and the approximate dependence are obtained.

Keywords: interface tension, spinning drop method, metrological analysis, relative error

Вступ. Міжфазний натяг (МН) на межі розділу двох нерозчинних одна в одній рідин є важливим параметром в технологічних процесах, де поверхневі властивості на межах розділу фаз відіграють визначальну роль. Особливо це є важливим в технологічних процесах видобування нафти шляхом підтримування пластових тисків з використанням поверхнево-активних речовин (ПАР) [1]. Слід відмітити, що (МН) може змінюватися в діапазоні 0,01÷20мН/м.

Вимірювання таких значень МФ як правило здійснюють приладами, які реалізують метод обертової краплі [2]. Суть методу обертової

краплі полягає у тому, що горизонтально розміщену скляну трубку заповнюють більш важчою досліджуваною рідиною, наприклад водним розчином ПАР, після чого вводять у цю рідину краплю більш легшої досліджуваної рідини, наприклад нафти, і обертають трубку навколо її горизонтальної осі з певною кутовою швидкістю ω . Вимірюють відповідні розміри обертової краплі у залежності від вибраної методики визначення МН (наприклад, її найбільший діаметр, довжину, об'єм), а також різницю густин контактуючих рідин і за допомогою відповідних залежностей розраховують значення МН σ [3÷6].

Серед таких залежностей, незважаючи на дату публікації їх авторами, в даний час широко розповсюдженими є:

залежність Б.Воннегута [3]

$$\sigma = \Delta\rho\omega^2 R^3/4, \quad (1)$$

де $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$ - різниця густин важчої і легшої рідин відповідно, R - найбільший радіус обертової краплі;

залежність Г.Прінсена [4]

$$\frac{x_0}{r} = \frac{2}{3} \frac{cr^3 + 1}{(cr^3)^{1/3}}, \quad (2)$$

де x_0 - половина довжини обертової краплі;
 $r = \sqrt[3]{3V/(4\pi)}$ - радіус кулі більш легшої рідини

об'ємом V , яку вводять у трубку з більш важчою рідиною; $c = \Delta\rho\omega^2/(4\sigma)$ - характерний параметр, на основі якого розраховують МФ σ за методикою Г.Прінсена;

залежність Д.Слеттері [5]

$$\sigma = (R/r^*)^3 \Delta\rho\omega^2/2, \quad (3)$$

де r^* - безрозмірний параметр, який визначають на основі відповідної таблиці Д.Слеттері [5] в залежності від відношення R/x_0 (табл. 1);

залежність С.Торза [6]

$$\sigma = \pi^{-3/2} \Delta\rho\omega^2 (V/x_0)^{3/2}/4. \quad (4)$$

Таблиця 1 – Табличні дані залежності

$$V^* = f(R/x_0) \quad [5]$$

R/x_0	r^*	R/x_0	r^*	R/x_0	r^*
1,0	0	0,7415	1,0	0,2708	1,2570
0,9997	0,1	0,6432	1,1	1,2543	1,2580
0,9980	0,2	0,4928	1,2	0,2297	1,2590
0,9932	0,3	0,3332	1,2500	0,2262	1,2591
0,9840	0,4	0,3268	1,2510	0,2225	1,2592
0,9687	0,5	0,3198	1,2520	0,2183	1,2593
0,9459	0,6	0,3122	1,2530	0,2136	1,2594
0,9140	0,7	0,3038	1,2540	0,2081	1,2595
0,8710	0,8	0,2945	1,2550	0,2016	1,2596
0,8148	0,9	0,2837	1,2560	0,1932	1,2597

Слід відмітити, що залежність (1) Б.Воннегут рекомендує використовувати при умові, що $x_0/R > 4$ [3]. Залежність (2) Г.Прінсен рекомендує використовувати при умові, що $x_0/R > 3,645$ [4]. Залежність (3), як

вказує Д.Слеттері [5], при $x_0/R > 4$ має методичну похибку, що є меншою 0,4 %. С.Торза рекомендує залежність (4) використовувати для $cr^3 > 100$ [6], що відповідає відношенню $x_0/R > 67$.

Враховуючи вказане вище, необхідно оцінити методичні похибки наведених методик для розрахунку МН σ методом обертової краплі, розробити рекомендації щодо їх використання.

Основна частина. З метою оцінки методичних похибок наведених вище методик здійснимо теоретичний розрахунок геометричних розмірів обертової краплі.

Розглянемо горизонтальну обертову трубку 1, усередині якої є рідина 2 з більшою густиною ρ_2 і крапля рідини 3 з меншою густиною ρ_1 (рис.1). Нехай тиск на осі у середині краплі (т. О) буде рівним P_{O1} , а ззовні краплі тиск P_{O2} . При цьому впливом сили земного тяжіння знехтуємо, що дозволяє стверджувати, що осі обертання трубки 1 і краплі 3 співпадають.

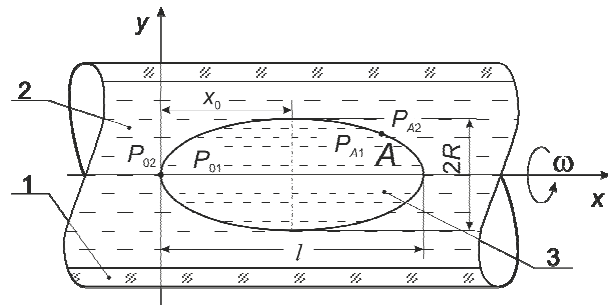


Рисунок 1 – Обертова трубка із досліджуваними важчою і легшою рідинами

Тоді тиск P_{A1} у середині краплі в т. А буде таким:

$$P_{A1} = P_{O1} + \rho_1 y^2 \omega^2 / 2, \quad (5)$$

де y - віддаль від т. А до осі x .

Аналогічно тиск ззовні краплі у т. А буде таким:

$$P_{A2} = P_{O2} + \rho_2 y^2 \omega^2 / 2. \quad (6)$$

Звідси різниця тисків через межу розділу двох рідин у т. А буде такою:

$$P_{A1} - P_{A2} = P_{O1} - P_{O2} - \Delta\rho y^2 \omega^2 / 2. \quad (7)$$

У випадку наявності сили земного тяжіння відбувається зміщення осі обертання краплі по відношенню до осі обертання трубки на

величину $y^* \approx R^2 \Delta \rho g / (\eta \omega)$ [6], де g - прискорення земного тяжіння, η - динамічна в'язкість важчої рідини. Однак форма обертової краплі при цьому не змінюється.

З другого боку перепад тисків через межу розділу фаз у т. A буде таким:

$$P_{A1} - P_{A2} = \sigma(1/R_1 + 1/R_2), \quad (8)$$

де R_1 і R_2 - радіуси кривизни поверхні краплі у т. A у площині рис. 1 і у площині, перпендикулярній до площини рис. 1 відповідно [7].

Крім цього, різниця тисків ΔP_0 через межу розділу фаз на рівні горизонтальної осі обертання x у т. O буде такою [8]:

$$P_{O1} - P_{O2} = \Delta P_0 = 2\sigma/R_0, \quad (9)$$

де R_0 - радіус кривизни поверхні розділу фаз обертової краплі у т. O (рис. 1).

Тоді з урахуванням (8) і (9) залежність (7) буде такою:

$$\sigma(1/R_1 + 1/R_2) = 2\sigma/R_0 - \Delta \rho y^2 \omega^2 / 2. \quad (10)$$

Рівняння (10) є строгим рівнянням, що описує форму поверхні обертової краплі у залежності від σ , $\Delta \rho$ і ω при відсутності сили земного тяжіння.

Так як $R_1 = ds/d\varphi$, $R_2 = y/\sin\varphi$, де s - довжина дуги профілю обертової краплі, φ - кут між віссю x і нормаллю до т. A на поверхні обертової краплі [7], то (10) після відповідних перетворень буде мати такий вигляд:

$$\frac{d\varphi}{ds} = \frac{2}{R_0} - \frac{\omega^2 y^2 \Delta \rho}{2\sigma} - \frac{\sin\varphi}{y}. \quad (11)$$

Ввівши нову змінну $a^3 = \sigma/(\Delta \rho \omega^2) = 1/(4c)$, отримаємо, що

$$\frac{d\varphi}{ds} = \frac{2}{R_0} - \frac{y^2}{2a^3} - \frac{\sin\varphi}{y}. \quad (12)$$

Перемноживши ліву і праву частини (12) на a , отримаємо у безрозмірній формі рівняння, що описує поверхню обертової краплі:

$$\frac{d\varphi}{d(s/a)} = \frac{2}{R_0/a} - \frac{1}{2} \left(\frac{y}{a}\right)^2 - \frac{\sin\varphi}{y/a}. \quad (13)$$

Інші змінні, які входять у (13), можуть бути визначені за допомогою наступних залежностей [7]:

$$\frac{d(y/a)}{d(s/a)} = \cos\varphi,$$

$$\frac{d(V/a^3)}{d(s/a)} = \pi \left(\frac{y}{a}\right)^2 \cdot \sin\varphi,$$

$$\frac{d(x/a)}{d(s/a)} = \sin\varphi. \quad (14)$$

Розв'язуючи (13) і (14) для різних заданих значень R_0/a в момент досягання куту $\varphi = 90^\circ$, знаходимо відповідні геометричні параметри обертової краплі.

Початковими умовами при цьому є такі:

$$y = x = s = V = \varphi = 0, \quad 1/R_0 = 1/R_1 = 1/R_2, \quad (15)$$

а кінцевими такі:

$$R/a = 4^{1/3}, \\ R_0/a = 2 \cdot 4^{1/3} / 3, \\ R/R_0 = 3/2. \quad (16)$$

При досягненні кінцевих умов (16) подальшого збільшення параметрів згідно (16) не відбувається, а поверхня обертової краплі стає строго циліндричною, тобто $R_1 = \infty$, $R_2 = R$.

Результати розрахунку і їх обговорення. Деякі із результатів розрахунку безрозмірних параметрів обертової краплі (R/a , a^3/V , x_0/R , l^3/V , R/R_0 , R/r , cr^3) методом Рунге-Кутта 4-го порядку рівнянь (13) і (14) з урахуванням (15) і (16) для $1,0 \leq R_0/a \leq 2 \cdot 4^{1/3} / 3$, $\varphi = 90^\circ$ приведені в табл. 2, де $l = 2x_0$. Слід відмітити, що розрахунок був здійснений для 2744 значень параметра R_0/a з похибкою розрахунку кінцевих значень $2,22 \cdot 10^{-16}$. Причому у процесі розрахунку зберігалася 32 розрядність числових значень всіх параметрів обертової краплі.

Отримані результати розрахунку були використані для одержання апроксимаційної залежності $a^3/V = f(l^3/V)$ такого виду:

$$a^3/V = \sum_{i=0}^7 C_i (l^3/V)^i, \quad (17)$$

де $C_0 = 0,03227$; $C_1 = -0,001722$;
 $C_2 = 5,787 \cdot 10^{-5}$; $C_3 = -1,18 \cdot 10^{-6}$;
 $C_4 = 1,481 \cdot 10^{-8}$; $C_5 = -1,117 \cdot 10^{-10}$;

$$C_6 = 4,639 \cdot 10^{-13}; C_7 = -8,14 \cdot 10^{-16}.$$

Тоді значення МН σ може бути розрахованим таким чином:

$$\sigma = \Delta\rho\omega^2V \sum_{i=0}^7 C_i (l^3/V)^i. \quad (18)$$

Оцінка відносних методичних похибок δ_M методик Б. Воннегута, Г. Принсена, С. Торза, Д. Слеттері і апроксимаційної залежності

(18) була здійснена шляхом порівняння результатів визначення МФ σ по кожній із вказаних методик із результатами розрахунку МФ σ_{table} на основі даних табл. 2:

Результати такої оцінки похибок приведені в табл. 3.

$$\sigma_M = (\sigma - \sigma_{table}) / \sigma_{table}. \quad (19)$$

Таблиця 2 – Результати розрахунку геометричних параметрів обертової краплі

R_0/a	R/a	V/a^3	$l/(2R)$	l^3/V	R/R_0	R/r	cr^3
1,058265	1,585254	83,667883	4,001111	24,398863	1,497974	0,026455	4,993559
1,058267	1,586014	90,016592	4,252025	27,256878	1,498691	0,024601	5,372470
1,058267	1,586504	96,333744	4,502207	30,262971	1,499153	0,022995	5,749497
1,058267	1,586808	102,334273	4,740190	33,268167	1,499439	0,021651	6,107627
1,058267	1,587030	109,126461	5,009843	36,845738	1,499649	0,020306	6,513006
1,058267	1,587143	114,414555	5,219926	39,760317	1,499756	0,019369	6,828616
1,058267	1,587353	138,749310	6,187515	54,629624	1,499954	0,015974	8,280989
1,058267	1,587358	140,300909	6,249233	55,658832	1,499959	0,015797	8,373594
1,058267	1,587373	146,649795	6,501791	59,971459	1,499974	0,015113	8,752515
1,058267	1,587383	152,919518	6,751218	64,390025	1,499983	0,014494	9,126711
1,058267	1,587389	159,141744	6,998768	68,932000	1,499989	0,013927	9,498073
1,058267	1,587393	164,319016	7,204750	72,830305	1,499992	0,013489	9,807069
1,058267	1,587396	172,931969	7,547433	79,555225	1,499996	0,012817	10,321117
1,058267	1,587398	177,396772	7,725076	83,159112	1,499997	0,012494	10,587590
1,058267	1,587399	184,315634	8,000363	88,902753	1,499998	0,012025	11,000529
1,058267	1,587400	190,601190	8,250454	94,288085	1,499999	0,011629	11,375671
1,058267	1,587400	196,981742	8,504326	99,917822	1,499999	0,011252	11,756482
1,058267	1,587400	202,950645	8,741819	105,333027	1,499999	0,010921	12,112724
1,058267	1,587401	210,692803	9,049869	112,571087	1,500000	0,010520	12,574800
1,058267	1,587401	221,870644	9,494620	123,447634	1,500000	0,009990	13,241929

Таблиця 3 – Результати оцінки похибок σ_M різних методик визначення МН σ методом обертової краплі для $4,0 \leq l/2R \leq 9,5$

$l/2R$	Б. Воннегут	С. Торза	Г. Принсен	Д. Слеттері	Залежність (18)
4,0	-0,00405	-0,239	0,07828	$6,61 \cdot 10^{-6}$	$-6,38 \cdot 10^{-3}$
4,5	-0,00169	-0,213	0,05795	$-2,79 \cdot 10^{-6}$	-0,000277
5,0	-0,000702	-0,192	0,04273	$-3,56 \cdot 10^{-6}$	-0,000382
5,5	-0,000260	-0,173	0,03050	$1,79 \cdot 10^{-6}$	$7,34 \cdot 10^{-3}$
6,0	$-9,12 \cdot 10^{-3}$	-0,156	0,02158	$-1,27 \cdot 10^{-6}$	0,000309
6,5	$-5,28 \cdot 10^{-3}$	-0,149	0,01813	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$3,84 \cdot 10^{-6}$
7,0	$-2,24 \cdot 10^{-3}$	-0,139	0,01387	$1,42 \cdot 10^{-6}$	-0,000415
7,5	$-8,05 \cdot 10^{-6}$	-0,129	0,01042	$4,08 \cdot 10^{-6}$	$4,70 \cdot 10^{-3}$
8,0	$-3,94 \cdot 10^{-6}$	-0,122	0,00828	$4,07 \cdot 10^{-6}$	0,000414
8,5	$-1,65 \cdot 10^{-6}$	-0,115	0,00644	$-3,25 \cdot 10^{-6}$	-0,000393
9,0	$-7,09 \cdot 10^{-7}$	-0,108	0,00507	$2,73 \cdot 10^{-6}$	0,000151
9,5	$-2,96 \cdot 10^{-7}$	-0,103	0,00397	$-3,41 \cdot 10^{-6}$	$-2,07 \cdot 10^{-3}$

Таким чином із табл. 3 видно, що малу методичну похибку у вказаному діапазоні значень $l/2R$ мають методики Б.Воннегута, Д.Слеттері, апроксимаційна залежність (18) і методика Г. Прінсена. Однак при реалізації методики Б. Воннегута і Д. Слеттері є необхідність вимірювати найбільший радіус обертової краплі $2R$, на що суттєво впливає коефіцієнт оптичного збільшення M трубки із досліджуваними рідинами, який може змінюватися в діапазоні від 1,332 до 1,34 [8]. Визначення конкретного значення M залежить від багатьох факторів і може привести до суттєвих додаткових похибок отриманих результатів.

Тому бажано використовувати методики, які не передбачають вимірювання найбільшого діаметру обертової краплі $2R$ (методики С. Торза, Г. Прінсена і апроксимаційну залежність (18)). Однак методикам С. Торза, Г. Прінсена властиві значні методичні похибки (табл. 3).

Тому рекомендується використовувати апроксимаційну залежність (18) враховуючи те, що сучасні засоби вимірювання МН σ оснащені засобами обчислювальної техніки. Це дозволяє без особливих зусиль розробити відповідне програмне забезпечення, яке б урахувало залежність (18).

ВИСНОВКИ

Проведені метрологічні аналізи різних методик реалізації методу обертової краплі показали доцільність використання апроксимаційної залежності (18) з метою розрахунку міжфазного натягу на межі розділу двох нерозчинних рідин. Це дає можливість підвищити точність результатів вимірювання МН σ методом обертової краплі.

1. Михайлюк В.Д. Використання поверхнево-активних речовин в процесах нафтовидобутку на родовищах ВАТ "Укрнафта" / під заг. ред В.Д. Михайлюка, М.І. Рудого. – Івано-Франківськ – 2009. – 933с. 2. Rusanov A. I., Prokhorov V. A. *Interfacial Tensiometry*, Amsterdam: Elsevier, 1996. 3. Vonnegut B. *Rotating Bubble Method for the Determination of Surface and Interfacial Tensions*. *Rev.Sci.Instrum*, 1942, 13 (6).- P. 6–9. 4. Princen H., Zia Y., Mason S. *Measurement of Interfacial Tension from the Shape of a Rotating Drop*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 23, 1967.- P. 99-107. 5. Slattery J., Chen J. *Alternative Solution for Spinning Drop Interfacial Tensiometer*. *Colloid Interface Science*, 1978, V64, №2.- P. 371-373. 6. Torza S. *The Rotating-bubble Apparatus*. *Rev. Sci. Instr.* 1975, V46, №6.- P. 778-783. 7. Кісіль І., Кісіль Р. *Вимірювання поверхневих властивостей на межах розділу фаз. Методи максимального тиску у бульбашці, лежачої і висячої крапель та об'єму краплі* / І. С. Кісіль, Р. І. Кісіль. Т. 1.- Івано-Франківськ, 2010. – 298с. 8. Coucoulas L., Dawe R., Mahers E. *The refraction correction for the spinning drop*. *Tensiometer. J Colloid and Interface Sci.* 1983, V 93, № 1.- P. 281-284.

Поступила в редакцію 11.05.2015р.

**Рекомендували до друку: докт. техн. наук,
проф. Столярчук П. Г., докт. фіз.-мат. наук,
проф. Галушак М. О.**