

ВИМІРЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕЧОВИН

УДК 532.6

АНАЛІЗ І РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ І ПРИСТРОЇВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН З ВИМІРЮВАННЯМ ВЗАЄМОДІЮЧИХ ЗУСИЛЬ МІЖ РІДИНАМИ І ТВЕРДИМИ ТІЛАМИ РІЗНОЇ ФОРМИ

І.С. Кісіль, О. Б. Зарічна

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська,
15, м.Івано-Франківськ, 76019, e-mail: zarichna@iung.edu.ua*

Приведений аналіз методів і характерних особливостей приладів для вимірювання поверхневого натягу рідин з використанням вертикального циліндра, пластинки, кулі, конуса і кільця. Основна увага приділена можливості вимірювання з фіксацією положень вказаних тіл над поверхнею досліджуваної рідини і при досягненні максимальних зусиль при їх витягуванні в процесі дослідження однокомпонентних рідин і розчинів поверхнево-активних речовин.

Ключові слова: поверхневий натяг, вимірювання, вертикальний циліндр, пластинка, куля, конус, кільце, зусилля, витягування.

Приведен анализ методов и характерных особенностей приборов для измерения поверхностного натяжения жидкостей с использованием вертикального цилиндра, пластинки, шара, конуса и кольца. Основное внимание уделено возможности измерения с фиксацией положений указанных тел над поверхностью исследуемой жидкости и при достижении максимальных усилий при их вытягивании в процессе исследования однокомпонентных жидкостей и растворов поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: поверхностный натяг, измерение, вертикальный цилиндр, пластинка, пуля, конус, кольцо, усилие, вытягивание.

The analysis of methods and characteristic features of devices is resulted for measuring of surface-tension of liquids with the use of vertical cylinder, plate, ball, cone and ring. Basic attention is spared possibility of measuring with fixing of positions of the indicated bodies above the surface of the probed liquid and under reaching maximal efforts at their drawing out in the process of research of one-component liquids and solutions of superficially-active matters.

Keywords: superficial pull, measuring, vertical cylinder, plate, bullet, cone, ring, effort, drawing out.

Поверхневий натяг (ПН) σ відіграє важливу роль в технологічних процесах в різних галузях, в т. ч. і в нафтогазовидобувній промисловості, де в значних об'ємах використовуються поверхнево-активні речовини (ПАР) [1, 2]. Саме за допомогою ПН і зміни його в часі можна оцінити якість розчинів ПАР при їх використанні з урахуванням властивостей інших фаз, що взаємодіють із цими розчинами.

Серед відомих методів вимірювання ПН значне місце займають методи, які пов'язані із вимірюванням взаємодіючих зусиль між досліджуваними рідинами і твердими тілами різних форм: вертикального циліндра, пластини, кулі, конуса і кільця [3, 4]. Однак, незважаючи на значне різноманіття в даний час приладів, які реалізують вказані методи і які розроблені і

виготовлюються різними фірмами [5-10], необхідно провести їх аналіз з погляду практичного використання для конкретних досліджень.

Необхідно відмітити, що всі методи з використанням різних твердих тіл в загальному поділяють на такі три різновидності [3]:

- з вимірюванням зусиль, які необхідні для утримування твердих тіл при їх взаємодії із досліджуваними рідинами в певному положенні;

- з вимірюванням максимальних зусиль при витягуванні твердих тіл із досліджуваної рідини без відриву їх від рідини в цей момент;

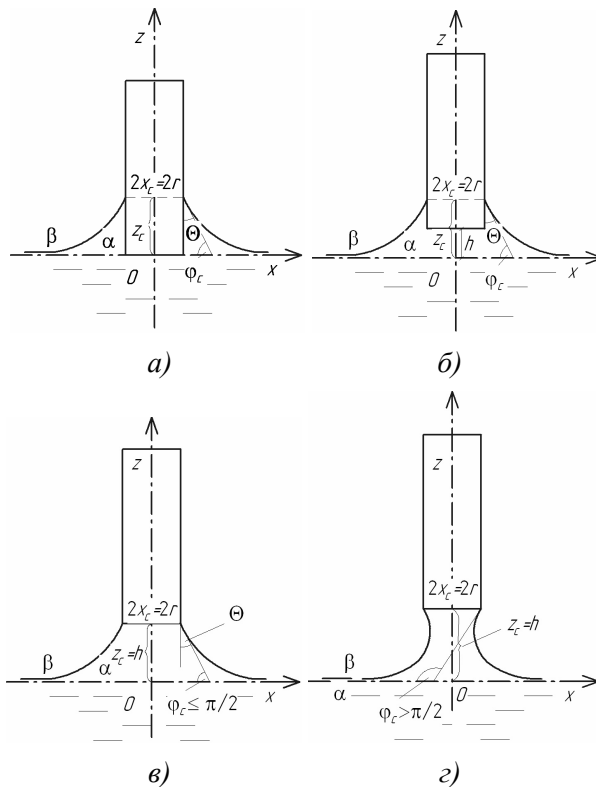
- з вимірюванням максимальних зусиль при витягуванні твердих тіл із досліджуваної рідини з відривом їх від рідини в цей момент.

Розглянемо більш детально процеси, які мають місце при реалізації цих різновидностей з використанням вказаних твердих тіл.

При використанні вертикального твердого циліндра радіусом r (рис. 1) при умові його змочування рідиною (кут змочування $\Theta < 90^\circ$), додаткове (крім ваги циліндра) зусилля F_u , яке необхідне для утримання піднятої циліндром рідини при витягуванні циліндра в загальному, буде таким [3]:

$$F_u = 2\pi r \sigma \cos \Theta + \pi r^2 h \Delta \rho g, \quad (1)$$

де h – віддаль нижнього торця циліндра від поверхні рідини, $\Delta \rho = (\rho_p - \rho_z)$ – різниця густин рідини (ρ_p) і газу (ρ_z) над рідиною, g – прискорення вільного падіння.

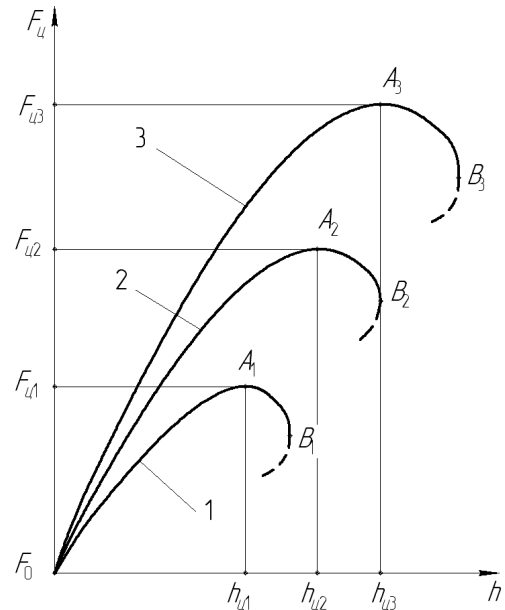


а) – торкання циліндра із рідиною ($h = 0$);
 б) – положення циліндра на висоті $h1$;
 в) – початковий момент перебування рідини на нижній кромці циліндра при його підйомі на висоту $h2 > h1$; з) – положення меніска рідини на торці циліндра перед його відривом ($h3 > h2 > h1$)

Рисунок 1 – Характерні положення циліндра при його витягуванні із рідини

Важливим фактором при вимірюванні F_u є конструкція чутливого елемента і метод

вимірювання F_u чутливим елементом. Можна використовувати елемент із статичним відхиленням від нульового стану при вимірюванні F_u (статичний елемент), або елемент із астатичним відхиленням від нульового положення при його навантаженні зусиллям F_u (астатичний елемент). В загальному зміна F_u від h для циліндрів із однакового матеріалу і однакової маси $r_3 > r_2 > r_1$ буде такою, як показано на рис. 2.



1 – циліндр радіусом r_1 ; 2 – циліндр радіусом r_2 ;
 3 – циліндр радіусом r_3 ($r_3 > r_2 > r_1$)

Рисунок 2 – Залежність $F_u = f(h)$

Як видно із рис. 2, із зростанням h зусилля F_u для одного розміру циліндрів так само, як із збільшенням радіусів циліндрів при однаковій їх масі, зростає. Але в залежності від того, що собою представляє чутливий елемент і який метод вимірювання ним зусилля F_u можливі такі ситуації.

При вимірюванні зусилля F_u аж до досягнення максимальних зусиль F_{u1} , F_{u2} чи F_{u3} , які відповідають точкам A_1 , A_2 і A_3 відповідно (рис. 2) при використанні статичного чутливого елемента буде відбуватися збільшення відхилення положення чутливого елемента зусилля по відношенню до початкового положення. Після досягнення максимального зусилля і подальшим зменшенням F_u наступить момент, коли чутливий елемент почне повертатися у початкове положення, тобто змінить напрям переміщення. Це приведе до відриву циліндра від піднятої ним рідини в цей момент для конкретних значень h_{u1} , h_{u2} і h_{u3} .

При використанні статичних чутливих елементів із практично нульовим часом запізнення на зміну вхідного зусилля ніяких переміщень такого чутливого елемента при зростанні h не відбуватиметься. Тому після досягнення зусиль $F_{ц1}$, $F_{ц2}$ і $F_{ц3}$ при подальшому зростанні h і при відсутності всяких зовнішніх механічних збурень зусилля $F_{ц}$ буде дещо зменшуватися і лише при досягненні точок B_1 , B_2 і B_3 , положення яких зумовлено багатьма факторами, в т. ч. і випадковими, відбудеться відрив циліндра від досліджуваної рідини.

Слід відмітити, що зростання h взагалі необхідно здійснювати плавним чином без будь-яких стрибкоподібних змін положень як посудини із досліджуваною рідиною, так і чутливого елемента для вимірювання зусилля $F_{ц}$.

Тому згідно (1) при використанні вертикального циліндра і його контакті із рідиною для заданого h і вимірюваному при цьому зусиллі $F_{ц}$ ПН σ можна розрахувати так [11]:

$$\sigma = (F_{ц} - \pi r^2 h \Delta \rho g h) / (2 \pi r \cos \Theta). \quad (2)$$

У випадку, коли в результаті підйому циліндра було досягнуто максимальне зусилля $F_{ц \text{ макс.}}$ ($F_{ц1}$, $F_{ц2}$, $F_{ц3}$), то тоді ПН σ пропонується розрахувати так:

$$r / a = q_0 + q_1 U + q_2 U^2 + q_3 U^3, \quad (3)$$

де $a^2 = \sigma / (\Delta \rho g)$ – капілярна стала рідини; $U = r^3 \Delta \rho g / F_{ц \text{ макс.}}$ – розрахований безрозмірний параметр; q_0 , q_1 , q_2 і q_3 – коефіцієнти, які визначаються на основі відповідної таблиці [11] для різних значень U .

При використанні в якості твердого тіла пластини вимірюване додаткове зусилля $F_{нл.}$ без ваги пластини при її піднятті із рідиною на висоту h над рівнем рідини у посудині буде таким [12]:

$$F_{нл.} = 2(l+t)\sigma \cos \Theta + lth \Delta \rho g, \quad (4)$$

де l , t – ширина і товщина пластини.

Характерні положення пластини при її витягуванні будуть аналогічними тим, які показані на рис. 1 і рис. 2.

Конструкція чутливого елемента і метод вимірювання $F_{нл.}$ так само, як і при використанні циліндра, впливатимуть на поведінку залежності $F_{нл.} = f(h)$ для різних площ поперечного перерізу пластинок однакової маси і з однакового матеріалу.

Залежність ПН σ від вимірювання $F_{нл.}$ і висоти h згідно (4) буде такою:

$$\sigma = (F_{нл.} - lth \Delta \rho g h) / (2(l+t) \cos \Theta). \quad (5)$$

При використуванні вимірюного максимального зусилля $F_{нл.}$ поверхневий натяг рекомендується визначати на основі табличних даних [13] таким чином:

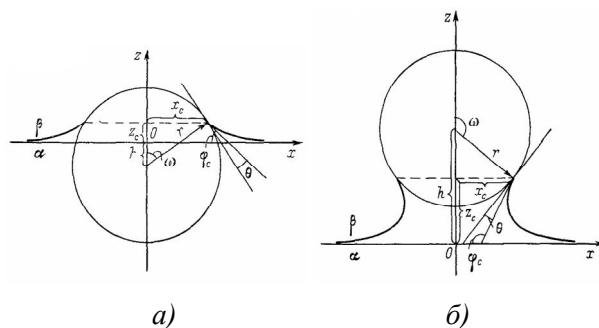
$$t / (2a) = f(\tilde{F}_{\text{макс.}}), \quad (6)$$

де $\tilde{F}_{\text{макс.}} = 2F_{нл. \text{ макс.}} / l t^2 \Delta \rho g$ – безрозмірне максимальне зусилля, на основі якого знаходять за допомогою таблиці [13] безрозмірне значення $t / (2a)$, звідки визначають σ .

Надлишкова сила при витягуванні кулі із рідини $F_{к}$ (крім ваги кулі), яка діє на кулю радіусом r (рис. 3) буде визначатися трьома складовими $F_{к1}$, $F_{к2}$, $F_{к3}$ і описується такою залежністю [3,14]:

$$F_{к} = F_{к1} + F_{к2} - F_{к3}, \quad (7)$$

де $F_{к1} = 2\pi \sigma r \sin \omega \sin \varphi_c$ – складова, яка викликана дією σ ; $F_{к2} = \pi z_c r^2 \sin^2 \omega \Delta \rho g$ – складова, яка викликана кривизною поверхні рідини в точці її контакту із поверхнею кулі і залежить від полегшення кулі по відношенню до поверхні рідини; $F_{к3} = V_s \Delta \rho g = \pi \Delta \rho g r^3 (2 + 3 \cos \omega - \cos^3 \omega)$ – виштовхувальна сила, яка діє на сегмент кулі об'ємом V_s нижче рівня $z = z_c$ (рис. 3).



а) – положення кулі при її зануренні у рідину;
б) – положення кулі над поверхнею рідини

Рисунок 3 – Характерні положення кулі при її витягуванні із рідини

Таким чином, вимірюючи силу $F_{к}$, значення σ для випадку $\theta = 0^\circ$ ($\varphi_c = \omega$) можна згідно (7) розрахувати так:

$$\sigma = (F_{к} - F_{к2} + F_{к3}) / (2\pi r \sin^2 \omega). \quad (8)$$

Однак при цьому, на відміну від (2) і (5), необхідно в процесі експеримента вимірювати параметри z_c і ω , що визначатиме додаткові ускладнення пристроїв і методик. Тому

вимірюють максимальне зусилля $F_{к. макс.}$ і при $\theta = 0^\circ$ рекомендується використовувати певним чином розраховані табличні дані [15] залежності $r/a = f(\tilde{F}_{к. макс.})$, де $\tilde{F}_{к. макс.} = 1 + 3F_{к. макс.} / (4\pi r^3 \Delta \rho g)$ – безрозмірне максимальне зусилля, після чого на основі знайденого за допомогою таблиці значення r/a для конкретних r і $\Delta \rho$ розраховують σ .

Залежність додаткової сили при витягуванні конуса $F_{кон.}$ (крім ваги конуса) із рідини (рис. 4) від властивостей рідини і газу, а також параметрів, які мають місце в результаті контакту конуса із рідиною, його напівкутом у вершині ψ і положенням вершини конуса по відношенню до рівня поверхні рідини h є такою [16]:

$$F_{кон.} = 2\pi x_c \sigma \sin \varphi_c + \pi x_c^2 z_c \Delta \rho g - \pi x_c^2 (z_c - h)(\rho^\alpha - \rho^\beta)g/3, \quad (9)$$

де x_c, y_c, z_c – параметри, які визначаються в процесі експерименту при витягуванні конуса (рис. 4).

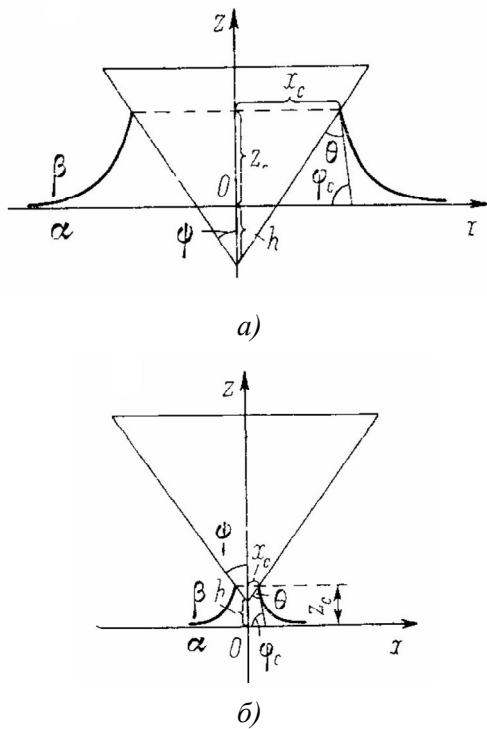


Рисунок 4 – Характерні моменти при витягуванні конуса із рідини, коли вершина конуса знаходиться в рідині (а) і вище поверхні рідини (б)

Вимірюючи значення $F_{кон.}$, значення σ розраховують згідно (9) так:

$$\sigma = \left(\frac{F_{кон.} - \pi x_c^2 z_c \Delta \rho g + \pi x_c^2 (z_c - h)(\rho^\alpha - \rho^\beta)g/3}{2\pi x_c \sin \varphi_c} \right), \quad (10)$$

де $\varphi_c = \pi/2 + \psi - \theta$.

Реально виміряти параметри x_c, z_c і φ_c є досить важко, тому, як і у випадку із кулею, вимірюють максимальне зусилля $F_{кон. макс.}$ і на його основі здійснюють розрахунок ПН σ .

При зміні h/a безрозмірна сила $\tilde{F}_{кон.}$ також проходить через максимальне безрозмірне значення $\tilde{F}_{кон. макс.} = F_{кон. макс.} / (\Delta \rho g a^3)$ для конкретних ψ і θ . Приймаючи $\theta = 0^\circ$, Д. Паддей [16], а пізніше і З. Югарціс [17] розраховували табличні значення безрозмірного параметра $2\sqrt{2}\tilde{F}_{кон. макс.} = f(\psi)$, за допомогою яких для заданого ψ знаходять $\tilde{F}_{кон. макс.}$, після чого на основі вимірюваного $F_{кон. макс.}$ розраховують ПН таким чином:

$$\sigma = \Delta \rho g^3 \sqrt[3]{(F_{кон. макс.} / (\tilde{F}_{кон. макс.}))^2}. \quad (11)$$

При використанні кільця радіусом R і виготовленого із провідника радіусом r в процесі його витягування (рис. 5) в загальному сила $F_{квл.}$ для його утримування в певному положенні є такою [3]:

$$F_{квл.} = 2\pi \Delta \rho g \{ [(R-r \sin \omega_1) \sin \varphi_{c1} + (R+r \sin \omega_2) \sin \varphi_{c2}] \times \times \sigma / \Delta \rho g + rR(\sin \omega_1 + \sin \omega_2) - r^2 R [2\pi - \omega_1 - \omega_2 - (\sin 2\omega_1 + \sin 2\omega_2)/2] / 2 + r^2 h (\sin^2 \omega_2 - \sin^2 \omega_1) / 2 + + r^3 (\cos^3 \omega_1 - \cos^3 \omega_2) / 3 \}, \quad (12)$$

де $\omega_1, \varphi_{01}, \omega_2, \varphi_{02}$ – параметри, які визначаються на основі положення менісків на внутрішній і зовнішній стінках кільця при його піднятті на висоту h над рівнем поверхні рідини в посудині і змочуванні рідиною матеріалу кільця ($\theta < 90^\circ$)

При $\theta = 0^\circ$ $\omega_1 = \varphi_{01}$ і $\omega_2 = \varphi_{02}$. Тоді σ можна визначити із (12) для певного значення h і вимірюваного зусилля $F_{квл.}$

Однак, як і у випадках із кулею і конусом, вимірювання параметрів ω_1 і ω_2 безпосередньо при підняттю кільця і його контакт з рідиною буде досить складною процедурою. Тому з урахуванням того, що сила $F_{квл.}$ при витягуванні кільця буде проходити через максимальне значення $F_{квл. макс.}$, розроблена таблиця безрозмірних значень $\tilde{F}_{квл. макс.} = 4\pi R \sigma / F_{квл. макс.} = = f(\Delta \rho g R^3 / F_{квл. макс.})$ для відповідних значень R/r і $\theta = 0^\circ$ [18]. Вимірявши в процесі експерименту $F_{квл. макс.}$ для заданого значення R/r , по таблиці

- 177–217. 13. Burry J. / J. Burry, S. Hartland // *Colloid.Polym.Sci.* – 1977. – V.255, №7. – P. 675–681. 14. Sheludko A.D. / A.D. Sheludko, A.D. Nikolov // *Colloid.Polym.Sci.* – 1975. – V.253, №5. – P. 396–403. 15. Huh C. / C. Huh, S.G. Mason // *Can.J.Chem.* – 1976. – V.54, №6. – P. 969–978. 16. Padday J.F. / J.F. Padday // *Chem.Soc.Faraday Ser. I.* – 1979. – V.75, №12. – P. 2827–2838. 17. Ugarcic Z. / Z. Ugarcic, D.K. Vohra, E. Atteya, S. Hartland // *Ibid. Ser. I.* – 1981. – V.77, №1. – P. 49–61. 18. Harkins W.D. / W.D. Harkins, H.F. Jordan // *J.Am.Chem.Soc.* – 1930. – V.52, №5. – P. 1751–1772.

Поступила в редакцію 20.11.2009р.

Рекомендував до друку докт. техн. наук,
проф. Кондрат Р.М.

УДК 681.2.53.082:543.27

ГАЗОДИНАМІЧНИЙ СИНТЕЗАТОР ДЛЯ КАЛІБРУВАННЯ ХРОМАТОГРАФІВ НА ПРИРОДНИЙ ГАЗ

І.В. Ділай, З.М. Теплюх

Національний університет "Львівська політехніка", вул.С.Бандери,13, м. Львів, 79013,
e-mail: divlv@ukr.net

Обґрунтована необхідність побудови газодинамічних синтезаторів сумішей для калібрування хроматографів природного газу. Описаний синтезатор на основні компоненти природного газу, який забезпечує необхідну точність задання концентрацій компонентів і може бути використаний в системах вимірювання витрати газу.

Ключові слова: хроматограф, природний газ, газодинамічний синтезатор, газова суміш, калібрування гідродинамічний дросель, багатостадійне розширення

Обоснована необходимость построения газодинамических синтезаторов поверочных газовых смесей для калибрования хроматографов на природный газ. Описан синтезатор на основные компоненты природного газа, который обеспечивает необходимую точность задания концентраций компонентов и который можно использовать в системе определения расхода газа.

Ключевые слова: хроматограф, природный газ, газодинамический синтезатор, газовая смесь, калибрование гидродинамический дросель, многостадийное расширение

The necessity of gas-dynamic synthesizers calibration compositions construction for chromatograph calibration with natural gas is proved. The synthesizer on basic natural gas components, what ensures high precision of given components concentration and which could use in system of gas flow rate definition is described.

Keywords: khromatograf, natural gas, gas-dynamic synthesizer, gas mixture, calibration hydrodynamic throttle, multi-phasic expansion

Аналіз останніх досліджень і публікацій показує, що останнім часом контролю складу і енергоємності природного газу (ПГ) приділяють значну увагу. Для аналізу багатокомпонентних газових сумішей (серед яких і ПГ) дедалі ширше застосовують хроматографічний метод, що зумовлено, насамперед, його універсальністю [1–4]. Проте впровадженню газових хроматографів у практику перешкоджає проблема метрологічного забезпечення, зокрема, недосконалість методики калібрування і необхідність наявності багатьох газових сумішей для калібрування (ПГС) із точно заданими концентраціями компонентів. Аналіз існуючого стану метрологічного забезпечення

показує, що найперспективнішим для отримання ПГС є застосування пристроїв неперервного змішування – газодинамічних синтезаторів (ГДС) [5, 6].

Метою роботи є висвітлення принципів побудови і обґрунтування доцільності застосування ГДС сумішей для калібрування хроматографів ПГ, що забезпечує необхідну точність задання концентрацій компонентів суміші та підтримання її в процесі калібрування.

Енергетична вартість ПГ безпосередньо залежить від його складу. У табл. 1 наведені узагальнені дані по УМГ "Львівтрансгаз" про склад ПГ, а також внесок його компонентів у загальний енерговміст, звідки видно, що майже