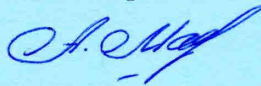


532.6 (043)

M21

ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАФТИ І ГАЗУ

*Малько Анастасія Олександрівна*



УДК 691.3.07

**КОНТРОЛЬ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У  
РІДИННИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЗА ДИНАМІЧНИМ ПОВЕРХНЕВИМ  
НАТЯГОМ**

Спеціальність 05.11.13 - Прилади і методи контролю  
та визначення складу речовин

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Івано-Франківськ – 2013

Дисертацією є рукопис



Робота виконана у Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

**Науковий керівник:**

доктор технічних наук, професор

**Кісіль Ігор Степанович,**

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, завідувач кафедри методів та приладів контролю якості і сертифікації продукції.

**Офіційні опоненти:**

доктор технічних наук, професор

**Білінський Йосип Йосипович,**

Вінницький національний технічний університет, завідувач кафедри електроніки

кандидат технічних наук

**Рудий Мирослав Іванович,**

Науково-дослідний і проектний інститут ПАТ «Укрнафта», начальник відділу нафтовіддачі та інтенсифікації видобутку нафти

Захист відбудеться 19 квітня 2013р. о 10<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 20.052.03 в Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу за адресою: 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу (76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15).

Автореферат розісланий 16 березня 2013р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,  
кандидат технічних наук, професор

Дранчук М.М.



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

теми. На сьогоднішній день поверхнево-активні речовини (ПАР) використовуються майже у всіх галузях промисловості, сільському господарстві, медицині тощо. Основною властивістю ПАР є їх здатність впливати на процес взаємодії контактуючих фаз. Це обумовлює їх використання як миючих засобів, як допоміжних речовин в технологічних процесах флотації руд, нафтогазовидобутку, буріння свердловин, а також при виробництві штучних волокон, каучуку, пластмас, в целюлозно-паперовій та інших галузях. З іншого боку, стійка тенденція до збільшення об'ємів виробництва і використання ПАР та постійне поповнення їх асортименту є причиною того, що ця група речовин серед забруднювачів навколишнього середовища займає одне з перших місць.

Основним проявом застосування розчинів ПАР як в позитивному, так і в негативному впливах є зменшення поверхневого натягу (ПН) на межі розділу фаз. Причому характеристика зміни ПН від моменту утворення поверхні розділу фаз до настання рівноважного стану має виражений динамічний характер і визначається якісним і кількісним показниками, відповідно, хімічним складом і концентрацією ПАР у розчинах. Все це обумовлює необхідність дослідження динамічного ПН (залежності ПН на межі розділу фаз від часу її існування) і, відповідно, контролю концентрації ПАР у розчинах при їх технологічному застосуванні та оцінці негативного впливу на довкілля.

Існуючі, на теперішній час, методи та прилади орієнтовані в основному на лабораторні умови експлуатації, вимагають багато часу для підготовки і проведення кожного аналізу, мають високу вартість і мало придатні для оперативного екологічного контролю за станом довкілля. Тому розробка нової методології контролю концентрації ПАР за динамічним ПН, яка б відповідала точності вимірювання ПН за методом максимального тиску у бульбашці і оперативності методу лежачої краплі (висячої бульбашки), є актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, результати яких знайшли відображення в дисертаційній роботі, виконувались здобувачем відповідно до плану навчання в аспірантурі на кафедрі методів контролю якості і сертифікації продукції Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу (ІФНТУНГ) та держбюджетної теми ІФНТУНГ Д 17–12–П “Розроблення новітніх методів і систем експрес контролю наявності поверхнево – активних речовин у стічних водах, водоймищах і річках ”(РК 0109U008878), де автор була виконавцем розділів, пов'язаних із розробленням методів і засобів для вимірювання поверхневих властивостей на межах розділу фаз рідина – газ і контролю концентрації у стічних водах, водоймищах і річках.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є підвищення оперативності контролю концентрації ПАР у водних розчинах за динамічним ПН шляхом розроблення теоретичних і методологічних основ запропонованого методу пульсуючого меніска.

Відповідно до цієї мети необхідно вирішити такі задачі:

–провести аналіз відомих методів визначення концентрації ПАР у розчинах на предмет обґрунтування доцільності напрямку визначення концентрації ПАР за динамічним ПН;

- провести порівняльний аналіз відомих методів дослідження динамічного ПН та їх технічних реалізацій на предмет перспективи методу пульсуючого меніска;
- розробити і дослідити математичну модель процесу пульсації рідинного меніска в околі максимального тиску у ньому;
- розробити метод пульсуючого меніска для визначення концентрації ПАР у водних розчинах за динамічним ПН;
- розробити та виготовити прилад для контролю концентрації ПАР у водних розчинах за динамічним ПН методом пульсуючого меніска;
- здійснити метрологічний аналіз розробленого методу і приладу для визначення концентрації ПАР у водних розчинах за динамічним ПН методом пульсуючого меніска, а також розробити методику метрологічного забезпечення приладу.
- провести лабораторні і натурні випробування розробленого приладу контролю концентрації ПАР у водних розчинах за динамічним ПН методом пульсуючого меніска.

*Об'єктом дослідження* є процес контролю вмісту ПАР у водних стоках промислових підприємств, річках, водоймищах тощо.

*Предметом дослідження* є метод пульсуючого меніска для визначення концентрації ПАР у водних розчинах за динамічним ПН.

*Методи дослідження.* У дисертаційній роботі для розв'язання поставлених задач використовувалися теорія капілярності Лапласа, числові методи розв'язку диференційних рівнянь з крайовими умовами методом прицілювання, теорія подібності для порівняння капілярних поверхонь в процесі зміни об'єму бульбашки, методи теорії похибок та невизначеності вимірювань.

#### **Наукова новизна отриманих результатів:**

- вперше розроблена математична модель процесу пульсації меніска на торці вертикально зануреного у рідину ножового капіляра в околі максимального тиску у ньому у замкнутій газовій системі;
- вперше за результатами моделювання процесу пульсації меніска теоретично обґрунтовані умови виникнення явища гістерезисна з стрибкоподібними переходами при видавлюванні і всмоктуванні меніска на торці вертикально зануреного у рідину ножового капіляра;
- вперше розроблений метод пульсуючого меніска для визначення динаміки ПН і контролю концентрації ПАР у водних розчинах з можливістю існування однієї пульсуючої поверхні розділу фаз рідина-газ;
- вдосконалений метод гідростатичної компенсації глибини занурення вимірювального капіляру при вимірюванні ПН.

#### **Практичне значення отриманих результатів:**

- розроблено методологію дослідження динамічного ПН за методом пульсуючого меніска;
- розроблено і виготовлено прилад ВКР-1 для дослідження динамічного ПН та визначення концентрації ПАР у водних розчинах на основі вимірюваних значень ПН на межі розділу рідина - газ за методом пульсуючого меніска;
- розроблено алгоритм управління процесом вимірювання ПН методом пульсуючого меніска, здійснена його програмна реалізація, що дозволяє проводити вимірювання та обробляти отриману інформацію в автоматичному режимі;

–впроваджено прилад ВКР–1 для контролю концентрації ПАР у викачаних із свердловин розчинах після відділення нафти на вміст залишків деемульгатора на родовищах ПАТ "Укрнафта".

**Особистий внесок здобувача.** Основні положення та результати, що виносяться на захист отримані автором самостійно [4, 5, 8, 11, 12, 14, 17, 18, 20]. У роботах, які опубліковані у співавторстві, здобувачеві належать: дослідження математичної моделі процесу пульсації меніска на торці вертикально зануреного у рідину ножового капіляра в околі максимального тиску у ньому [1 - 3, 9, 10, 16, 17], вдосконалено метод визначення концентрації за динамічним ПН [6, 7, 13, 15, 19], розроблено прилад та проведено комплекс експериментальних досліджень динамічного ПН водних розчинів ПАР і концентрації ПАР в них [21, 22, 23].

**Апробація роботи.** Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на таких конференціях: I студентській науково – технічній конференції „Приладобудування: стан і перспективи» НТУ У „КПІ” (м. Київ) – 2008 р.; V і VI міжнародних науково-технічних конференціях „Сучасні прилади, матеріали і технології для неруйнівного контролю і технічної діагностики машинобудівного і нафтогазопромислового обладнання ” (м. Івано-Франківськ) – 2008 р. і 2011 р.; II науково-практичній конференції „Методи і засоби неруйнівного контролю промислового обладнання ” (м. Івано-Франківськ) – 2009 р.; XXI і XXII науково-технічних конференціях молодих науковців і спеціалістів "Проблеми корозійно–механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи" (м. Львів) – 2009р. і 2011р.; IX, X і XI науково-практичних конференціях „Приладобудування 2010 (2011, 2012): Стан і перспективи ” (м. Київ) – 2010 р., 2011 р., 2012 р.; науково – технічній конференції „Підвищення ефективності буріння та інтисифікації нафтовидобутку на родовищах України ”(м. Івано–Франківськ) – 2010 р.; VI науково-практичній конференції студентів та аспірантів «Ефективність інженерних рішень у приладобудуванні» (м. Київ) – 2010 р.; XV міжнародній науково – технічній конференції „Dynamical system modeling and stability investigation ” (м. Київ) – 2011 р.; всеукраїнській науково – технічній конференції „Математичне моделювання та математична фізика ” (м. Кременчук) – 2011 р.; XVI міжнародному молодіжному форумі „Радиоелектроника и молодежь в XXI веке ” (м. Харків) – 2012 р.; XV міжнародному симпозиумі студентів і молодих вчених “Advances in chemicals and mechanical engineering” (м. Гданськ) – 2012 р.; VIII міжнародній конференції «Стратегия качества в промышленности и образовании», (Варна) – 2012 г.; VIII міжнародній науково–технічній конференції „Метрологія та вимірювальна техніка „Метрологія 2012 ” (м. Харків) – 2012р.

**Публікації.** За результатами виконаних досліджень опубліковано 23 наукові роботи, з яких 6 статей у фахових наукових виданнях, що входять до переліку ВАК України, із них 2 роботи одноособові, 1 патент України на корисну модель, 16 тез доповідей на н/т конференціях.

**Обсяг та структура дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів основної частини, висновків, переліку використаної літератури та 10 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 220 сторінок, з яких основний зміст викладено на 149 сторінках друкованого тексту, 57 рисунках і 9 таблицях. Список використаних джерел складається із 109 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність проблеми дослідження, розглянуті можливі напрямки застосування результатів розробки, наведено зв'язок з іншими науковими темами, сформульовані мета та задачі досліджень, подано наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, визначено особистий внесок здобувача, подано інформацію про апробацію основних положень роботи.

У першому розділі на основі аналізу основних характеристик об'єктів досліджень - розчинів ПАР обґрунтовано необхідність контролю концентрації ПАР у технологічних процесах, промислових стоках, у природній та питній воді.

На основі аналізу фізико-хімічної сутності процесу адсорбції ПАР на поверхню розділу фаз показана можливість контролю концентрації розчинів ПАР за динамікою ПН.

Проведено порівняльний аналіз найбільш розповсюджених методів визначення концентрації ПАР у водному середовищі. Це дало можливість обґрунтувати правильність вибору напрямку контролю концентрації ПАР у водному середовищі, а саме: за динамікою ПН, як методу, що базується на основній властивості об'єкту дослідження – водних розчинів ПАР.

Здійснено аналіз методів визначення характеристик ПН на предмет можливості їх застосування для контролю концентрації ПАР у водних розчинах, що дало можливість запропонувати новий метод – метод пульсуючого меніска, який відповідає точності вимірювання ПН за методом максимального тиску у бульбашці, і оперативності методу лежачої краплі (висячої бульбашки).

На основі результатів аналізу проблеми визначені мета і задачі дослідження.

У другому розділі розроблені основні теоретичні положення, на яких ґрунтується запропонований метод пульсуючого меніска для дослідження динамічного ПН рідин, а саме: суть методу пульсуючого меніска, математичний опис процесу росту меніска на торці вертикально зануреного у рідину капіляра, особливості зміни параметрів меніска при переході через екстремальні стани, математичний опис процесу пульсації меніска.

*Аналіз сутності метода пульсуючого меніска* показав, що для його практичної реалізації необхідно теоретично дослідити процес росту поверхні меніска на межі розділу рідина – газ, особливості зміни характеристик меніска при його переході через екстремальні стани, поведінку меніска при циклічному процесі зміни його об'єму в околі максимального тиску в ньому для різних значень ПН рідини з використанням однієї межі розділу фаз без утворення газової бульбашки.

*Процес росту меніска* на торці вертикально зануреного у рідину ножового капіляра можна представити послідовністю капілярних поверхонь, що описуються рівнянням капілярності Юнга-Лапласа, яке представлено такою системою диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{d\varphi}{dL_a} = K_a - \frac{\sin \varphi}{x_a} + z_a, & \frac{dx_a}{dL_a} = \cos \varphi, & \frac{dz_a}{dL_a} = \sin \varphi, \\ \frac{dV_a}{dL_a} = \pi x_a^2 \sin \varphi, & \frac{dS_a}{dL_a} = 2\pi x_a, \end{cases} \quad (1)$$

де  $\varphi$  – кут між нормаллю до капілярної поверхні і віссю симетрії,  $L_a$  – довжина дуги осьового перерізу,  $K_a$  – Гаусова кривизна у облічній точці,  $x_a$  – горизонтальна координата,  $z_a$  – вертикальна координата,  $S_a$  – площа поверхні меніска,  $V_a$  – об'єм меніска.

Початкові умови в облічній точці ( $L_a = 0$ ) наступні:

$$\varphi = 0, x_a = 0, z_a = 0, S_a = 0, V_a = 0, \lim_{L_a \rightarrow 0} \frac{d\varphi}{dL_a} = \frac{K_a}{2}. \quad (2)$$

Особливістю моделі (1) і (2) є те, що всі параметри меніска представлені у безрозмірній формі шляхом приведення до капілярної сталої рідини  $a^2 = \sigma/(\Delta\rho g)$ , де  $\sigma$  – поверхневий натяг,  $\Delta\rho$  – різниця густин середовищ рідина – газ,  $g$  – прискорення вільного падіння.

Розв'язком (1), (2) є множина капілярних поверхонь, форма яких визначається безрозмірним значенням Гаусової кривизни  $K_a$ .

Процес інтегрування системи (1) починається при початкових умов (2). При цьому наперед задаються значенням параметра  $a_r^2 = (a/r)^2$  (капілярної сталої, приведені до радіуса капіляра), який відповідає значенню ПН. Кінець інтегрування фіксується досягненням рівності  $x_a = r_a$ , де  $r_a = (r/a) = (1/a_r)$  – приведені значення радіуса капіляра. При цьому слід вважати на черговість капілярної поверхні, так як при  $\varphi > \pi/2$  дуга осьового січення поверхні перетне пряму  $x_a = r_a$  два рази (рис.1).

Для опису процесу зростання меніска у якості незалежної змінної було взято характеристики меніска, що монотонно змінюються із зростанням об'єму меніска і можуть приймати наперед задані дискретні значення. У якості таких характеристик доцільно взяти об'єм меніска  $V_a$  або кут  $\varphi$  між нормаллю до капілярної поверхні і віссю симетрії. Як показали результати моделювання, інші характеристики (висота, площа, довжина дуги осьового перерізу меніска) не є монотонними при зростанні об'єму меніска. Послідовність дискретних значень цих характеристик відповідає послідовності капілярних поверхонь, яка відображає процес зростання меніска для заданого значення  $a_r^2$  (сталого ПН) при сталому радіусі основи  $r_a$ . Знаходження такої послідовності капілярних поверхонь приводить до крайової задачі, де крайовою умовою є досягнення дискретного значення вибраної характеристики меніска (кута  $\varphi$  або об'єму  $V_a$ ). Розв'язок крайової задачі здійснювався методом стрільби з варіацією характеристики  $K_a$ . Приклад результатів моделювання процесу зростання меніска з дискретизацією по об'єму для  $a_r^2 = 1$  наведено на рис.1.

Для визначення особливостей зміни характеристик меніска при його переході через екстремальні стани при моделювання процесу росту меніска також визначався безрозмірний тиск у меніску:

$$P_a = \frac{P}{\Delta\rho g a} = K a + z/a = K_a + z_a, \quad (3)$$

де  $P$  – розмірний тиск у меніску.

Це дало можливість визначити значення максимального тиску  $P_{\max a}$  у меніску як функцію  $a_r^2$ , а також дослідити поведінку меніска в околі максимального тиску у ньому, для подальшого обґрунтування методу пульсуючого меніска.

Чисельне інтегрування здійснювалося методом Рунге-Куты четвертого порядку з корекцією похибки на кроці, що дало можливість досягти похибки порядку  $h^5$ . Пошук екстремуму  $P_{\max a}$  здійснювався шляхом послідовного звуження інтервалів методом золотого січення.

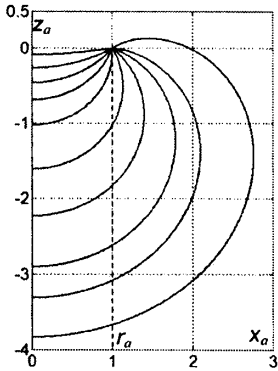


Рис. 1. Послідовність капілярних поверхонь для

$$a_r^2 = 1$$

відповідному степені.

В розрахунках границі зміни основного задаючого параметра  $a_r^2$  визначались через інструментальні параметри:

- діапазон вимірювання поверхневого натягу  $\sigma = (10 \dots 100) \times 10^{-3} \text{ Н/м}$ ;
- радіус вимірювального капіляра  $r = 0,25; 0,50; 1,00 \text{ мм}$ ;
- орієнтовну різницю питомих ваг контактуючих фаз (водний розчин ПАР – повітря)  $\Delta \rho g = 10^4 \text{ Н/м}^3$ .

Звідки:

$$\text{для } r = 1,0 \text{ мм} \Rightarrow a_{r, \min}^2 = 1, \quad a_{r, \max}^2 = 10;$$

$$\text{для } r = 0,5 \text{ мм} \Rightarrow a_{r, \min}^2 = 4, \quad a_{r, \max}^2 = 40; \quad (7)$$

$$\text{для } r = 0,25 \text{ мм} \Rightarrow a_{r, \min}^2 = 16, \quad a_{r, \max}^2 = 160.$$

Отримані результати моделювання квазістатичного росту меніска є основою для подальшого моделювання процесу пульсації меніска. Крім того вони мають самостійні прикладні аспекти. Так отримана робоча відповідність між безрозмірними значеннями  $a_r^2$  і  $P_{\max r}$  дозволяє здійснити наступний перехід до розмірної форми:

$$a_r^2 = f(P_{\max r}) \Rightarrow \frac{\sigma}{\Delta \rho g r^2} = f\left(\frac{P_{\max}}{\Delta \rho g r}\right) \Rightarrow \sigma = f\left(\frac{P_{\max}}{\Delta \rho g r}\right) \Delta \rho g r^2, \quad (8)$$

що дуже зручно при поліноміальній апроксимації.

Для моделювання процесу пульсації меніска капілярної поверхні бульбашки шляхом зміни її об'єму запропоновано спрощену імітаційну схему (рис.2), де

Для можливості співставлення і зручності практичного використання табличні значення параметрів меніска сімейств капілярних поверхонь, отриманих для різних значень  $a_r^2$  (різних значень ПН) приведені до радіуса капіляра  $r$  шляхом наступних перетворень:

$$z_r = z/r = z_a a_r, \quad l_r = l/r = l_a a_r, \quad (4),$$

$$S_r = S/r^2 = S_a a_r^2, \quad V_r = V/r^3 = V_a a_r^3, \quad (5)$$

$$K_r = K r = K_a / a_r, \quad (6)$$

$$P_r = \frac{P}{\Delta \rho g r} = K_r a_r^2 + z_r.$$

Таке представлення значно спрощує перехід до розмірної форми, який здійснюється простим множенням відповідного параметра меніска на конкретне (розмірне) значення радіуса капіляра  $r$  у



зображено процес зміни об'єму капілярної поверхні шляхом переміщення плунжера. При переміщенні плунжера вниз із первинного положення (рис.2, а) газова фаза переходить із системи подачі і формує меніск зростаючого об'єму (рис.2, б). При зворотному ході плунжера навпаки, газова фаза переходить з меніска в систему подачі. З термодинамічної точки зору описаний процес можна вважати ізотермічним, оскільки об'єм бульбашки зневажливо малий по відношенню до

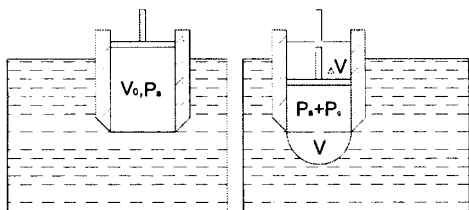


Рис. 2. Процес формування бульбашки  
а) первинний стан, б) текучий стан

об'єму рідини, а теплоємність рідини значно більша від теплоємності газової фази. Крім того, із-за вказаних вище умов, припускається, що процес є рівноважним.

Важливим для подальших міркувань є те, що система "камера – меніск" є замкнутою відносно якісного і кількісного складу газової фази. Тоді, виходячи з рівняння стану ідеального газу, можна вважати, що  $PV = const$  і процес

росту об'єму меніска можна описати за допомогою такої залежності:

$$(P_{\text{атм.}} + \Delta\rho gh)V_0 = (P_{\text{атм.}} + P_{\sigma} + \Delta\rho gh)(V_0 - \Delta V + V), \quad (9)$$

де  $P_{\text{атм.}}$  – атмосферний тиск;  $h$  – глибина занурення капіляра;  $V_0$  – початковий об'єм замкнутої системи;  $P_{\sigma}$  – тиск, обумовлений ПН;  $\Delta V$  – зміна об'єму системи подачі за рахунок руху поршня;  $V$  – об'єм газового меніска. У (9) ліва частина відповідає первинному стану (рис.2, а), а права текучому стану (рис.2, б).

Оскільки гідростатичний тиск стовпа рідини  $\Delta\rho gh$  є сталим і зневажливо малим у порівнянні з атмосферним тиском  $P_{\text{атм.}}$ , до того ж входить в межі варіації  $P_{\text{атм.}}$ , то в (9) ним можна знехтувати. Тоді залежність об'єму бульбашки  $V$  від зміни об'єму системи подачі  $\Delta V$  буде такою:

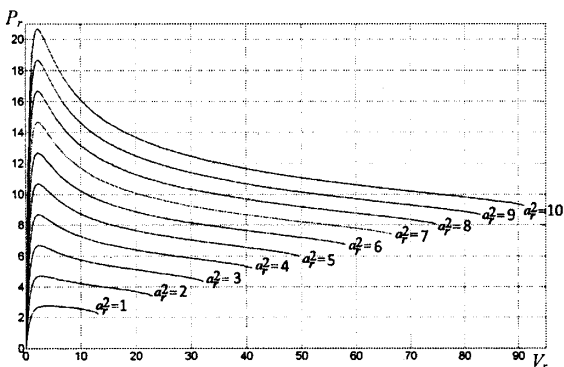


Рис. 3. Залежності приведених значень тиску від об'єму  $P_r(V_r)$

$$V(\Delta V) = \Delta V - V_0 \frac{P_{\text{атм.}}}{P_{\text{атм.}} + P_{\sigma}(V)}. \quad (10)$$

Тут запис  $P_{\sigma}(V)$  акцентує увагу на тому, що тиск у меніску є функцією його об'єму. Відповідні залежності (рис. 3) в безрозмірній формі  $P_r(V_r)$  для значень  $a_r^2$  згідно (7) є результатами моделювання росту меніска. Перехід до розмірної форми для конкретного значення радіуса капіляра здійснюється згідно (4)÷(6). На рис.3, як приклад,

наведені графіки  $P_r(V_r)$  для випадку  $r = 1\text{мм}$ .

Залежність  $V(\Delta V)$  отримують на основі (10) у чисельному вигляді, причому вона визначає процес формування меніска при заданих значеннях вихідних параметрів, а саме:

- капілярної сталої  $a_r^2$ , яка відповідає значенню ПН і визначає вид залежності  $P_\sigma(V)$ ;
- початкового об'єму системи подачі  $V_0$ , що, разом з початковим тиском  $P_{\text{атм}}$ , непрямо відповідає початковому запасу енергії системи;
- радіуса капіляра  $r$ , який є масштабуючим елементом характеристик меніска згідно (4) ÷ (6).

Для узагальнення результатів теоретичних дослідження у якості початкового об'єму системи  $V_0$  беруть об'єм з кратністю  $k$  об'єму меніска  $V_m$  в момент максимального тиску в ньому, тобто  $V_0 = kV_m$ .

На рис.4 наведені результати моделювання можливих станів об'єму меніска  $V$  від зміни об'єму системи подачі  $\Delta V$  згідно (10) при  $r = 1\text{мм}$  і  $a_r^2 = 1$ , що відповідає значенням ПН  $\sigma \approx 10 \times 10^{-3}\text{Н/м}$  та різним значенням початкового об'єму  $V_0 = kV_m$ . Горизонтальна лінія відповідає об'єму меніска в момент максимального тиску  $V_m = 3,949\text{мм}^3$ , верхнє обмеження  $V$  визначається максимально можливим об'ємом для заданого  $a_r^2 = 1$ ,  $V_{\text{max}} = 13,113\text{мм}^3$ .

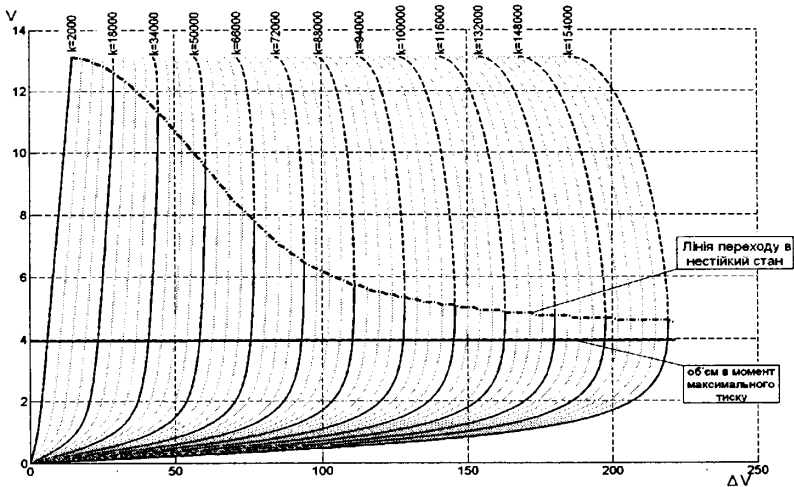


Рис. 4. Залежності об'єму меніска  $V$  від зміни об'єму системи подачі  $\Delta V$  при відносно малих значень поверхневого натягу ( $a_r^2 = 1$ )

Якісний аналіз залежностей  $V(\Delta V)$  згідно рис.4 показує, що:

- при витискуванні меніска, незалежно від величини початкового об'єму системи  $V_0$ , перехід через максимальний тиск  $P_{\text{max}}$ , відбувається плавно (без стрибків);

– при збільшенні початкового об'єму системи  $V_0$  для досягнення максимального тиску  $P_{\max}$ , необхідна значна зміна об'єму системи  $\Delta V$ , що приводить до зростання часу досягнення  $P_{\max}$ ;

– при збільшенні початкового об'єму системи  $V_0$  максимальний об'єм існування стійкої капілярної поверхні зменшується (суцільні лінії), а перегин характеристик прямує до значення  $V_m$ , тобто відразу після досягнення максимального тиску у меніску утворюється бульбашка, яка зривається. Реальні залежності, що відповідають стійким станам меніска, знаходяться до перегину.

На рис.5 наведений приклад результатів моделювання можливих станів об'єму  $V$  від зміни об'єму системи  $\Delta V$  згідно (10) для значення  $a_r^2 = 10$ , що для  $r = 1\text{ мм}$  відповідає  $\sigma \approx 100 \times 10^{-3}\text{ Н/м}$ . Горизонтальна лінія відповідає об'єму меніска в момент максимального тиску  $V_m = 2,205\text{ мм}^3$ , верхнє обмеження об'єму  $V$  для  $a_r^2 = 10$  становить  $V_{\max} = 91,677\text{ мм}^3$ .

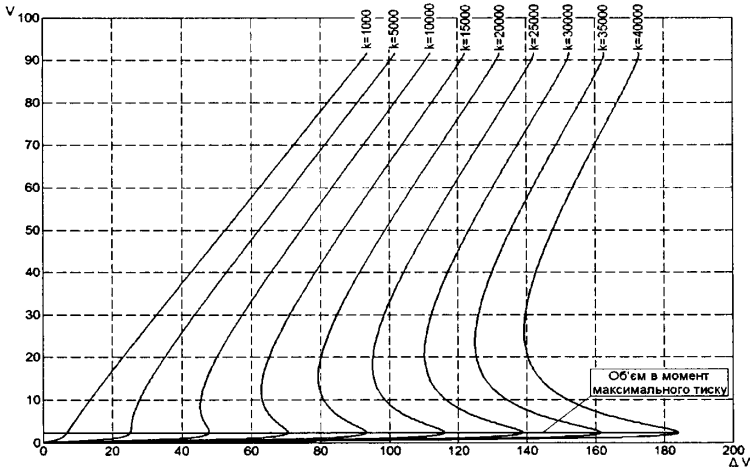


Рис. 5. Залежності об'єму меніска  $V$  від зміни об'єму системи подачі  $\Delta V$  при відносно великих значень поверхневого натягу ( $a_r^2 = 10$ )

Якісний аналіз залежностей  $V(\Delta V)$  згідно рис.5 показує, що:

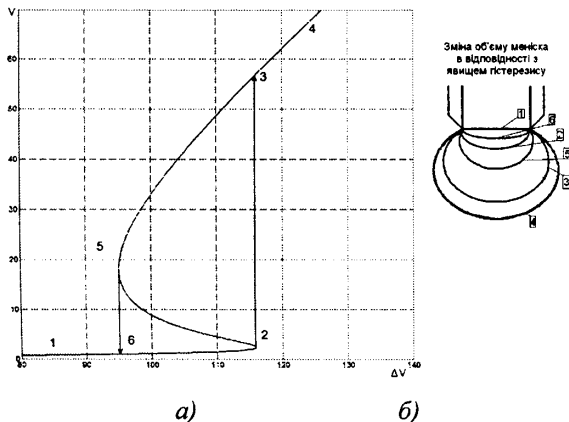
– при незначних значеннях початкових об'ємах системи  $V_0$  ( $k < 5000$ ) залежність  $V(\Delta V)$  однозначна, перехід через максимальний тиск  $P_{\max}$  відбувається плавно (без стрибків);

– при збільшенні значень початкових об'ємів системи  $V_0$  ( $5000 < k < 35000$ ) спостерігається тризначність залежності  $V(\Delta V)$ , що приводить до прояву явища гістерезису, в момент досягнення максимального тиску об'єм бульбашки стрибкоподібно зростає, а тиск в ній стрибкоподібно падає;

– при великих значеннях початкового об'єму системи  $V_0$  ( $k > 35000$ ) меніск після проходження максимального тиску захоплюється, тобто його існування

неможливе, що обумовлено наявністю верхньої межі об'єму (для  $a_r^2 = 10$ ,  $V_{\max} = 91,677 \text{ мм}^3$ ).

На рис.6 наведено фрагмент залежності  $V(\Delta V)$  з вираженим вигином і відповідна їй візуалізація положень об'єму меніска для  $V=25000$ , що пояснює процес гістерезису. При витискуванні газу об'єм меніска зростає у напрямі 1-2. У точці 2 відбувається перехід 2-3, тобто стрибкоподібний ріст об'єму меніска. Наступна подача газу приводить до росту меніска у напрямі 3-4. Зворотній хід поршня від точки 4 відбувається по шляху 4-3-5. У точці 5 відбувається різке зменшення об'єму меніска по напрямку 5-6. При подальшому зменшенню об'єму системи (втягування газу) процес йде по шляху 6-1. При циклічному процесі витискування – втягування відбувається виражений ефект гістерезису по всіх характеристиках меніска (об'єму, тиску, площі поверхні тощо).



При подальшому зменшенню об'єму системи (втягування газу) процес йде по шляху 6-1. При циклічному процесі витискування – втягування відбувається виражений ефект гістерезису по всіх характеристиках меніска (об'єму, тиску, площі поверхні тощо).

Причому амплітуда петлі гістерезису залежить від радіуса вимірювального капіляра, початкового об'єму системи подачі і ПН досліджуваної рідини.

Для імітації процесу пульсації меніска з розгорткою у часі (швидкість подачі об'єму  $\Delta V$  стала) шляхом сплайн апроксимації з урахуванням гістерезису було здійснено приведення всіх характеристик меніска (4) ÷ (6) до рівномірної дискретизації по  $\Delta V$ .

Імітація часової залежності тиску і першої похідної тиску (з оберненим знаком) у пульсуючому меніску наведені на рис.7, а. В даному випадку режим пульсації визначається реверсом подачі повітря в моменти стрибкоподібної зміни тиску у меніску. Відповідність між характеристикою  $V(\Delta V)$  петлі гістерезису (рис.6), і зміни тиску у меніску на періоді пульсації (рис.7) відслідковується за номерами характерних точок кривих. Так на інтервалах 6 – 2 здійснюється подача повітря, а на інтервалах 3 – 5 всмоктування, відповідний реверс відбувається в точках 3 і 6.

Результати фізичної реалізації описаного режиму пульсації тиску у бульбашці та його похідної наведені на рис.7, б. Очевидна якісна подібність часових характеристик отриманих експериментально і в результаті математичного моделювання, що говорить про адекватність розробленої моделі. Закругленості і

зломи експериментальній характеристиці обумовлені негерметичністю системи подачі, наявністю мертвої зони при реверсі подачі газу, інерційністю системи.

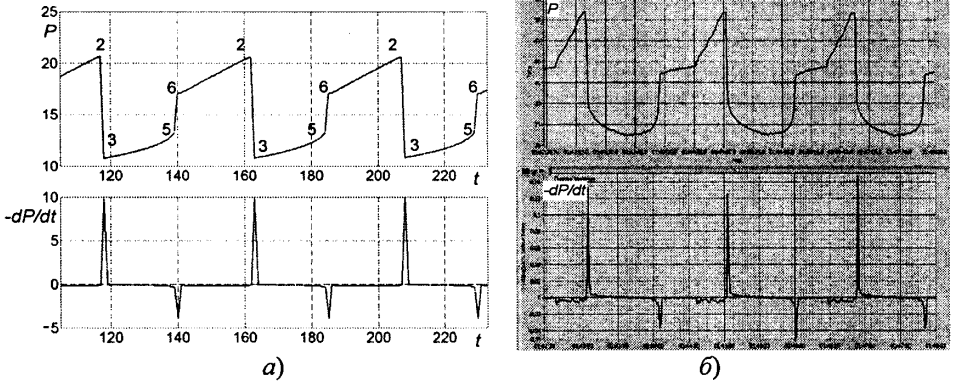


Рис.7. Часові характеристики пульсації мениска з реверсом подачі в моменти стрибкоподібної зміни тиску

*a* – результати моделювання; *б* – результати експерименту

Описаний режим пульсації є основним режимом роботи приладу, що реалізує метод пульсуючого мениска при визначенні динамічного ПН. При його реалізації, у системі управління процесом вимірювання інформаційним сигналом є швидкість зміни тиску, тобто перша похідна по тиску в часі. Як видно з характеристик (рис.7) амплітуда сигналів імпульсів похідної добре виражена, що дає можливість їх використання в контурі управління процесом дослідження динамічного ПН розчинів ПАР методом пульсуючого мениска.

У третьому розділі проведений синтез і аналіз розробленого приладу для дослідження динамічного ПН методом пульсуючого мениска та контролю концентрації ПАР у рідинних середовищах, описана структурна схему приладу, наведені варіанти технічної реалізації основних його модулів згідно рекомендацій, отриманих за результатами математичного моделювання, описаних у другому розділі. Проведений аналіз інформаційно-вимірювального каналу перетворення даних та отримана функція перетворення приладу. Крім того описані алгоритм програми керування процесом вимірювання і методика дослідження динамічного ПН та визначення концентрації ПАР у розчинах.

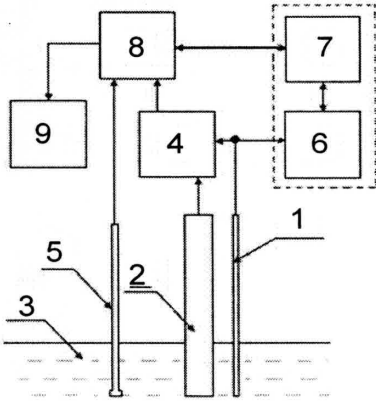
Структурна схема приладу ВКР-1 для дослідження ПН зображена на рис.8 і містить наступні одиниці та вузли, конструктивні характеристики яких базуються на рекомендаціях, вказаних у другому розділі:

1 – вимірювальний капіляр з ножовим торцем, який занурюється у рідину 3 і сполучений із системою подачі повітря і одним із пліч диференціального давача тиску 4;

2 – гідростатичний компенсатор тиску з широким торцем, який занурюється в рідину 3 на однакову глибину з капіляром 1 і сполучений із протилежним плечем диференціального давача тиску 4;

3 – досліджуваний розчин;

4 – диференційний давач тиску, який вимірює різниці тисків у капілярі 1 і гідростатичному компенсаторі тиску 2;



*Рис. 8. Структурна схема приладу для дослідження динамічного поверхневого натягу і контролю концентрації поверхнево активних речовин*

гідростатичного тиску, 3 – посудина з досліджуваною рідиною, 4 – диференційний давач тиску, 5 – штуцер продувки капіляра, 6 – комп'ютер, 7 – блок збору і обробки даних.

5 – термометр опору, який вимірює температуру рідини 3 і служить для корекції результатів вимірювання ПН по температурі;

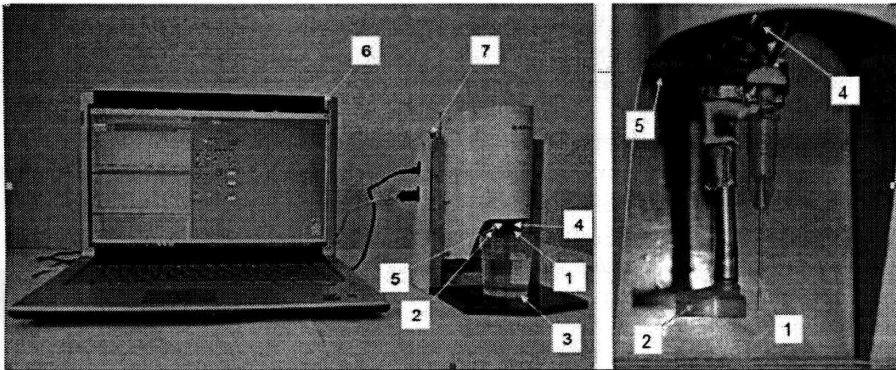
6 – вузол подачі повітря, який здійснює подачу повітря в капіляр 1 шляхом поступального переміщення плунжера у шприцевій системі;

7 – механізм переміщення плунжера вузла подачі повітря;

8 – блок обміну даними NI USB-6009, який з'єднаний через USB порт з персональним комп'ютером 9 і призначений для обробки сигналів диференційного давача тиску 4, термометра опору 5 та керування процесом вимірювання (запуском та реверсом механізму переміщення плунжера 7);

9 – персональний комп'ютер.

Зовнішній вигляд приладу ВКР-1 і його окремих вузлів наведені на рис.9, де 1 – вимірювальний капіляр, 2 – компенсатор



*Рис. 9. Зовнішній вигляд приладу ВКР-1*

*Алгоритм управління процесом дослідження динамічного ПН полягає у наступному.*

Запуск і управління процесу вимірювання здійснюється з ЕОМ через блок обміну даними NI USB-6009, що реалізується наступним чином (див. рис.7).

Команда включення механізму переміщення плунжера 7 приводить до поступального руху вузла подачі 6, в результаті чого повітря надходить у капіляр 1,

утворюючи на його торці газовий меніск. Диференційний давач тиску 4 реєструє зміну різниці тисків у середині меніска і компенсаторі (перехід 6-2, рис.7).

Після досягнення максимального тиску у меніску, відбувається його стрибкоподібне падіння (перехід 2-3, рис.7), що фіксує програма управління і дає команду на запам'ятовування максимального тиску  $P_{\max}$  та на реверс двигуна.

В результаті плунжер змінює напрямок руху і здійснюється процес відсмоктування газу меніска (перехід 3-5, рис.7) до моменту стрибкоподібного зростання тиску у меніска (перехід 5-6, рис.7), що фіксується програмою управління. Після цього ця програма знову, дає команду на реверс двигуна, тобто процес повторюється.

Визначальним є те, що при повторенні таких циклів вимірювання поверхня розділу фаз рідина-газ залишається однією й тією ж. Тобто процес адсорбції ПАР не припиняється і кожне наступне вимірювання  $P_{\max}$  до настання рівноваги відбувається при меншому значенні ПН, що відповідає динаміці ПН.

Виходячи з структурної схеми (рис.8), можна сформулювати інформаційно-вимірювальний канал перетворення даних від вихідних значень інформаційних тисків до значення поверхневого натягу  $\sigma$  (рис.10), де  $P_{\text{комп.}}$  – тиск у компенсаторі,  $P_{\text{кап.}}$  – тиск у капілярі,  $K_d$  – коефіцієнт давача тиску,  $K_{\text{п}}$  – коефіцієнт АЦП,  $f_{\sigma}$  –

функція залежності ПН від  $P_{\max}$ . Виходячи з рис.9, можна записати, що

$$P_{\text{кап.}} = P_{\max} + \Delta \rho g H_{\text{кап.}}, \quad (11)$$

$$P_{\text{комп.}} = P_{\sigma \text{ комп.}} + \Delta \rho g H_{\text{комп.}} - \Delta \rho g \Delta h, \quad (12)$$

де  $P_{\sigma \text{ комп.}}$  – тиск, обумовлений кривизною поверхні розділу фаз у компенсаторі, і у безрозмірній формі дорівнює першому доданку правої частини виразу (6), тобто  $P_{\sigma \text{ комп.}, r} = K_r a_r^2$ . Слід відмітити що  $P_{\sigma \text{ комп.}}$ , як і  $P_{\max}$ , є функцією ПН.

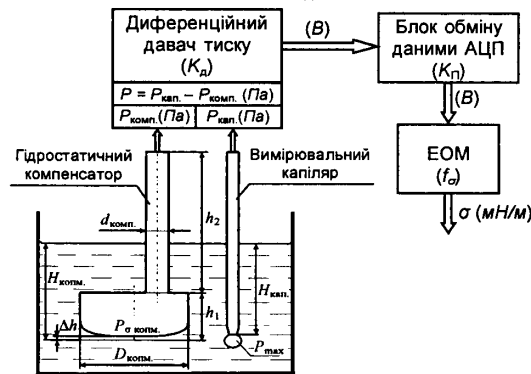


Рис. 10. Інформаційно-вимірювальний канал перетворення даних у приладі ВКР-1

Виходячи з конструктивних обмежень, розглядалися значення діаметрів торця компенсатора  $D_{\text{комп.}} = 10$  і  $20$  мм. Встановлення відповідностей між ПН і параметрами меніска компенсатора було здійснено шляхом чисельного інтегрування (1) і (2) для діапазону зміни  $a_r^2 = 0,01 \div 0,1 a_r^2$  за умовою кінця інтегрування при  $\varphi = \pi/2$ , що відповідає гідрофільності торця компенсатора. Для узгодження капілярних складових тисків у капілярі і компенсаторі отриманий вираз для безрозмірного значення  $P_{\sigma r}$ :

$$P_{\sigma r} = \frac{P_{\sigma}}{\Delta \rho g r} = \left( P_{\max r} - \frac{R}{r} P_{\sigma \text{ комп.}, r} \right). \quad (13)$$

В результаті обробки табличних даних згідно (13) для різних комбінацій радіусів компенсатора  $R$  і вимірювального капіляра  $r$  отримані безрозмірні робочі

залежності аналогічні (8), але з поправкою на капілярний тиск у компенсаторі (виду  $a_r^2 = f(P_{\sigma r})$ ).

Виходячи з послідовності перетворення інформації у інформаційно-вимірювальному каналі (рис.10), можна отримати функцію перетворення приладу:

$$\sigma = f \left( \left( \frac{P_{\sigma}}{\Delta \rho g r} + \frac{(\Delta H_{\text{кап.}} - \Delta h)}{r} \right) K K_{\Delta} K_{\Pi} \right) \Delta \rho g r^2, \quad (14)$$

де  $\Delta H_{\text{кап.}} = H_{\text{кап.}} - H_{\text{комп.}}$  – різниця рівнів занурення капіляра і гідростатичного компенсатора,  $K$  коефіцієнт калібрування, який забезпечує умову  $KK_{\Delta}K_{\Pi} = 1$ .

Для спрощення аналізу і використання функції перетворення приладу (14) доцільно здійснити її поліноміальну апроксимацію. Так лінійній апроксимаційна залежність має вигляд:

$$\sigma = C_1 (P_{\sigma} + (\Delta H_{\text{кап.}} - \Delta h) \Delta \rho g) K K_{\Delta} K_{\Pi} r + C_0 \Delta \rho g r^2, \quad (15)$$

де  $C_0$  і  $C_1$  – коефіцієнти лінійної апроксимаційної залежності

Отримана функція перетворення приладу (14) чи (15) крім того, що має самостійний прикладний аспект, дає можливість оцінити вплив неінформаційних параметрів на значення ПН  $\sigma$ .

*Визначення концентрації ПАР* за допомогою приладу ВКР-1 пропонується проводити на основі емпіричних залежностей концентрації розчинів ПАР від їх рівноважного ПН. Ці залежності заносяться у базу даних приладу, що дає можливість шляхом подальшої інтерполяції в автоматичному режимі визначати значення концентрації ПАР на основі отриманих результатів експериментальних досліджень.

У четвертому розділі наведено результати метрологічного аналізу розробленого приладу ВКР-1. Аналіз впливу похибок на загальну похибку визначення ПН базується на функції перетворення приладу (15). Оцінка впливу похибки кожного параметра на ПН визначався як перша часткова похідна функції перетворення (15) по відповідному параметру. Оцінка впливу похибок здійснювалася по наступних неінформаційних параметрів: різниці густин контактуючих фаз  $\Delta \rho$ ; радіусу вимірювального капіляру  $r$ ; різниці рівнів занурення вимірювального капіляра і гідростатичного компенсатора  $\Delta H_{\text{кап.}}$ ; підняття рівня рідини в компенсаторі капілярними силами  $\Delta h$ ; похибки давача тиску  $\Delta P_{\Delta}$  похибка перетворювача  $\Delta P_{\Pi}$ ). Аналіз показав, що при радіусах вимірювального капіляра 0,5мм і 1,0мм прилад ВКР-1 по визначенню ПН вписується в класи точності 1,5 і 2,0, відповідно.

Також наведена розроблена методика обчислення методичної похибки визначення концентрації ПАР у водних розчинах за значенням вимірюваного ПН. Показано, що загальна похибка приладу ВКР-1 не перевищить 8% при визначенні концентрації ПАР у водних розчинах.

У п'ятому розділі описана розроблена методика вимірювань ПН і визначення концентрації ПАР у водних розчинах за значенням ПН, наведені результати проведених досліджень з використанням чистих рідин, водних розчинів побутових і промислових ПАР зі штучно створеними різними концентраціями та реальних



рідин. Проведено аналіз реальних водних середовищ на вміст в них домішок ПАР згідно експериментально отриманих залежностей між ПН і концентрацією ПАР у воді.

Результати проведених вимірювань показали, що ПН зменшується навіть при мікровключеннях ПАР, що дозволяє за значенням ПН контролювати концентрації ПАР, менших від гранично допустимих. Вимірювання ПН реальних водних середовищ показали, що на даний час вміст ПАР у водоймах м. Івано-Франківська відповідає встановленій нормі. Були проведені дослідження пластової води з Артюхівського родовища після відділення нафти. В результаті була визначена кількість деемульгатора у пластовій воді після її оброблення.

У додатках приведені програми для розрахунку геометричних розмірів капілярних поверхонь, табличні результати цих значень, програми моделювання процесу пульсації меніска, акт впровадження результатів роботи, а також проект програми і методики метрологічної атестації приладу ВКР-1.

## ВИСНОВКИ

У результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень вирішена важлива науково-прикладна задача, яка полягає в розробленні теоретичних засад методу пульсуючого меніска для визначення ПН розчинів ПАР, а також приладу ВКР-1 для визначення динамічного ПН рідин і контролю концентрації ПАР у розчинах за отриманими результатами дослідження ПН. При цьому отримані такі основні результати:

1. Проведений аналіз відомих методів визначення концентрації ПАР у розчинах, який дав можливість обґрунтувати правильність вибору напрямку контролю концентрації ПАР у водному середовищі за динамікою ПН.

2. Здійснений аналіз методів визначення ПН на предмет можливості їх застосування для контролю концентрації ПАР у водних розчинах, що дало можливість запропонувати новий метод – метод пульсуючого меніска, який відповідає точності вимірювання ПН за методом максимального тиску у бульбашці і оперативності методу лежачої краплі (висячої бульбашки).

3. Розроблена математична модель процесу пульсації меніска в околі максимального тиску у ньому, дослідження якої дозволило теоретично обґрунтувати умови виникнення явища гістерезису із стрибкоподібними переходами при видавлюванні і всмоктуванні меніска на торці вертикально зануреного у рідину nozzle капіляра.

4. Розроблено метод пульсуючого меніска для дослідження ПН і визначення концентрації ПАР у водних розчинах, який дозволяє використовувати одну і ту ж поверхню розділу фаз розчин ПАР – газ протягом всього часу проведення досліджень.

5. Розроблено і виготовлено прилад ВКР-1 для визначення характеристик динамічного ПН та концентрації ПАР у рідині за методом пульсуючого меніска, який дозволяє здійснювати експрес-контроль водних середовищ на наявність в них ПАР.

6. Проведений метрологічний аналіз розробленого методу і приладу ВКР-1 для визначення концентрації ПАР у водних розчинах за динамічним ПН методом

пульсуючого меніска, а також розроблено методику його метрологічного забезпечення. В результаті встановлено, що його приведена похибка вимірювання ПН не перевищує 1,5%, а при визначенні концентрації ПАР у розчині – не більше 8%.

7. Проведені лабораторні і натурні випробування приладу ВКР-1, які підтвердили працездатність методу пульсуючого меніска при дослідженні динамічного ПН і можливість визначення ним концентрації ПАР у водних розчинах.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Малько О. Г. Характеристики меніска газової бульбашки в околі максимального тиску / О. Г. Малько, І. С. Кісіль, А. О. Малько // *Методи і прилади контролю якості*. – 2008. - №21. - С. 77-82.

2. Кісіль І. С. Дослідження процесу зміни об'єму газового меніска при вимірюванні поверхневого натягу рідин методом максимального тиску у газовій бульбашці / І. С. Кісіль, А. О. Малько // *Методи і прилади контролю якості*. – 2009. - №22. – С. 46-51.

3. Малько А. О. Особливості вимірювання динамічного поверхневого натягу водних розчинів поверхнево-активних речовин методом пульсуючого меніска / А. О. Малько, І. С. Кісіль // *Методи і прилади контролю якості*. – 2010. - №24. – С. 46-49.

4. Малько А. О. Контроль концентрації поверхнево-активних речовин у технологічних розчинах і водних стоках / А. О. Малько // *Восточно – європейський журнал передових технологій*. – 2010. - №6/10. – С. 14-19.

5. Малько А. О. Математичне моделювання процесу зміни об'єму газової бульбашки при фіксованій кількості газової фази / А.О. Малько // *Вісник Кременчуцького Національного Університету імені Михайла Остроградського*. – 2011. – №5. – С. 44-46.

6. Малько А. О. Контроль мікрровключень органіки у природних і побутових водах методом пульсуючого меніска / А. О. Малько, О. Г. Малько // *Інформаційні проблеми комп'ютерних систем, юриспруденції, енергетики, економіки, моделювання та управління*. – 2012. – №8. – С. 314-321.

7. Пат. 62004 Україна. МПК<sup>7</sup> G 01 N 13/00. Спосіб контролю концентрації поверхнево-активних речовин у рідких розчинах / А. О. Малько, О. Г. Малько, І. С. Кісіль (Україна); заявник та патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № u 201100076; заявл. 04.01.2011; опубл. 10.08.2011, Бюл. № 15. – 3с.

8. Малько А. О. Методика і прилад для дослідження поверхневого натягу рідин і розчинів поверхнево-активних речовин / А. О. Малько // *Збірник тез доповідей І студентської науково-технічної конференції «Приладобудування: стан і перспективи», 23 квітня 2008р., м. Київ, ПБФ НТУ У «КПІ»*. – 2008. - С.102–103.

9. Малько О. Г. Характеристика меніска типу лежача крапля в околі максимального тиску / О. Г. Малько, І. С. Кісіль, А. О. Малько // *Збірник тез доповідей V міжнародної науково-технічної конференції і виставки «Сучасні прилади, матеріали і технології для неруйнівного контролю і технічної діагностики*

машинобудівного і нафтогазопромислового обладнання», 2-5 грудня 2008 р., м. Івано-Франківськ, ІФНТУНГ. – 2008. – С. 200-202.

10. Малько А. О. Особливості утворення меніска у замкнутій газовій системі / А. О. Малько, І. С. Кісіль // Збірник тез доповідей II науково-практичної конференції студентів і молодих учених «Методи і засоби неруйнівного контролю промислового обладнання», 25-26 листопада 2009 р., м. Івано-Франківськ, ІФНТУНГ. – 2009. – С. 82-83.

11. Малько А. О. Методика та прилад для контролю наявності поверхнево-активних речовин у водних розчинах / А. О. Малько // Матеріали відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України "Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерні поверхні, діагностичні системи", 28–30 жовтня 2009р., м. Львів, ФМІ. – 2009. – С. 408–411.

12. Малько А. О. Контроль концентрації поверхнево-активних речовин за зміною поверхневого натягу / А. О. Малько // Збірник тез доповідей IX міжнародної науково-практичної конференції «Приладобудування 2010: стан і перспективи», 27-28 квітня 2010р., м. Київ, ПБФ НТУ У «КПШ». – 2010. – С. 132-133.

13. Малько А. О. Контроль концентрації поверхнево-активних речовин водних розчинів через динамічний поверхневий натяг / А. О. Малько, О. Г. Малько // Збірник тез доповідей науково-практичної конференції "Підвищення ефективності буріння свердловин та інтенсифікації нафтогазовидобутку на родовищах України", 16–18 листопада 2010р., м. Івано Франківськ, ІФНТУНГ. – 2010. – С. 200-203.

14. Малько А. О. Прилад для вимірювання концентрації поверхнево-активних речовин водних розчинів через поверхневий натяг / А. О. Малько // Збірник тез доповідей VI науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ефективність інженерних рішень у приладобудуванні», 24 листопада 2010р., м. Київ, ПБФ НТУ У «КПШ». – 2010. – С. 58.

15. Малько А. О. Моделювання поведінки газової бульбашки при адсорбції поверхнево-активних речовин на розділі фаз рідина - повітря / А. О. Малько, О. Г. Малько // Збірник тез доповідей X міжнародної науково-практичної конференції «Приладобудування 2011: стан і перспективи», 19-20 квітня 2011р., м. Київ, ПБФ НТУ У «КПШ». – 2011. – С. 145-146.

16. Малько А. Г. Гистерезис процесса измерения объема газового пузырька при фиксированном количестве газовой фазы / О. Г. Малько, А. О. Малько // Збірник тез доповідей XV міжнародної науково - технічної конференції „Dynamical system modeling and stability investigation”, 25-27 травня 2011р., м. Київ, Київський національний університет ім.. Тараса Шевченка. – 2011. – С. 196.

17. Малько А. О. Математичне моделювання процесу зміни об'єму газової бульбашки при фіксованій кількості газової фази / А. О. Малько // Збірник тез доповідей всеукраїнської наукової конференції Математичне моделювання та математична фізика», 21 - 24 вересня 2011р., м. Кременчук, Кременчуцькій національний університет У ім. Михайла Остроградського. – 2011. – С.43-44.

18. Малько А. О. Контроль концентрації поверхнево-активних речовин за зміною поверхневого натягу у водному середовищі / А. О. Малько // Матеріали відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного

інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України "Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерні поверхні, діагностичні системи", 26–28 жовтня 2011 р., м. Львів, ФМІ. – 2011. – С. 245-248.

19. Малько А. О. Визначення концентрації поверхнево-активних речовин у водних розчинах методом пульсуючого меніска / А. О. Малько, І. С. Кісіль, О. Г. Малько // Збірник тез доповідей VI міжнародної науково-технічної конференції і виставки «Сучасні прилади, матеріали і технології для неруйнівного контролю і технічної діагностики машинобудівного і нафтогазопромислового обладнання», 29 листопада – 2 грудня 2011 р., м. Івано-Франківськ, ІФНТУНГ. – 2011. – С. 223-228.

20. Малько А. О. Прилад для контролю концентрації поверхнево-активних речовин у водних середовищах з використанням методу пульсуючого меніска / А. О. Малько // Матеріали XVI міжнародного молодіжного форуму «Радиоелектроника и молодежь в XXI веке», 17-19 квітня м. Харків, Харківський національний університет радіоелектроніки. – 2012. – С.224-225.

21. Малько А. О. Прилад для вимірювання поверхневого натягу і визначення концентрації поверхнево-активних речовин у стічних водах етодом пульсуючого меніска / А. О. Малько, О. Г. Малько // Збірник тез доповідей XI міжнародної науково-практичної конференції «Приладобудування 2012: стан і перспективи», 24-25 квітня 2012 р., м. Київ, ПБФ НТУ У «КПІ». – 2012. – С. 144-145.

22. Popovych O. Determination of surfactants concentration in solution, based on method of pulsative meniscus / O. Popovych, A. Malko, A. Malanyuk // Abstract presentation XV international symposium of students and young mechanical engineers "Advances in chemical and mechanical engineering", 16-19 may 2012, Gdansk, Gdansk university of technology. – 2012. – P. 191-192.

23. Popovych O. P. Having of method of positive meniscus for concentration in solutions / O. P. Popovych, A. O. Malko, I. S. Kisil // Сборник тез докладов VIII международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании», 8-15 июня 2012 г., Варна, Болгария. – 2012. – С. 165-169.

## АНОТАЦІЯ

Малько А.О. Контроль концентрації поверхнево-активних речовин у рідинних середовищах за динамічним поверхневим натягом. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.11.13 – прилади і методи контролю та визначення складу речовин. – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ. – 2012.

У дисертації розроблений спосіб контролю концентрації поверхнево-активних речовин за динамікою поверхневого натягу методом пульсуючого меніска. Сутність методу полягає в тому, що, шляхом прямої і зворотної подачі газу у меніск, реалізується процес пульсації меніска в околі максимального тиску в ньому, значення якого однозначно визначає поверхневий натяг на кожному циклі. Ефект полягає в тому, що меніск, при кожному циклі вимірювання, перетворюється у бульбашку після моменту досягнення максимального тиску у ньому, а переходить у новий стійкий стан рівноваги, тобто процес адсорбції поверхнево-активних речовин не припиняється. Завдяки цьому запропонований метод відповідає точності

вимірювання ПН за методом максимального тиску у бульбашці і оперативності методу лежачої краплі (висячої бульбашки).

Можливість реалізації запропонованого методу теоретично обґрунтовано шляхом розробки математичної моделі процесу пульсації меніска в околі максимального тиску у ньому в системі замкнутій відносно кількості газової фази. За результатами моделювання вперше теоретично обґрунтовані можливість і умови виникнення явища гістерезису із стрибкоподібними переходами при видавлюванні і всмоктуванні меніска, що було експериментально підтверджено. На основі експериментальних досліджень отримані робочі залежності для визначення концентрації поверхнево-активних речовин у водних розчинах за значенням поверхневого натягу. На основі результатів теоретичних досліджень запропоновано структурну схему і розроблено прилад для визначення динамічних характеристик поверхневого натягу і контролю концентрації поверхнево-активних речовин у рідинних середовищах. Виконано метрологічний аналіз розробленого приладу. Проведені лабораторні і натурні випробування розробленого приладу, які підтвердили його працездатність і можливість використання для контролю концентрації у розчинах для різних технологічних рідин, де використовують поверхнево-активні речовини.

**Ключові слова:** поверхневий натяг, бульбашка, поверхнево-активна речовина, розчин, пульсація, меніск, гістерезис, контур, координати, межа розділу фаз, кривизна, капіляр, тиск.

## АННОТАЦИЯ

Малько А.А. Контроль концентрации поверхностно-активных веществ в жидкостных средах по динамическому поверхностному натяжению. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.11.13 - приборы и методы контроля и определения состава веществ. - Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа, Ивано-Франковск. - 2012.

В диссертации разработан способ контроля концентрации поверхностно-активных веществ по динамическому поверхностному натяжению. Для реализации данного способа предложен метод определения динамического поверхностного натяжения по максимальному давлению в пульсирующем газовом мениске. Сущность метода заключается в том, что путем прямой и обратной подачи газа в пузырек, реализуется процесс пульсации мениска в окрестности максимального давления в нем, значение которого однозначно определяет поверхностное натяжение на каждом цикле. Эффект заключается в том, что пузырек при каждом цикле не захлопывается после прохождения максимального давления, а переходит в новое устойчивое состояние равновесия, то есть процесс адсорбции поверхностно-активных веществ осуществляется на одну и ту же поверхность раздела фаз. Возможность реализации предложенного метода теоретически обоснована путем разработки математической модели процесса пульсации пузырька в окрестности максимального давления в системе замкнутой относительно количества газовой фазы. По результатам моделирования впервые теоретически обоснованы возможность и условия возникновения явления гистерезиса с скачкообразными

переходами при выдавливании и всасывании мениска, что было экспериментально подтверждено. На основе экспериментальных исследований получены рабочие зависимости для определения концентрации поверхностно-активных веществ в водных растворах по значению поверхностного натяжения. На основе результатов теоретических исследований предложено структурную схему и разработан прибор для контроля концентрации поверхностно-активных веществ в жидкостных средах. Выполнено метрологический анализ разработанного прибора. Проведены лабораторные и натурные испытания разработанного прибора, которые подтвердили его работоспособность и возможность использования для контроля концентрации в растворах для различных технологических жидкостей, где используют поверхностно-активные вещества.

**Ключевые слова:** поверхностное натяжение, пузырек, поверхностно-активное вещество, раствор, пульсация, мениск, гистерезис, контур, координаты, поверхность раздела фаз, кривизна, капилляр, давление.

### ABSTRACT

Malko A.A. Control of the concentration of surface-active substances in liquid media on dynamic surface tension. - Manuscript.

The thesis for technical sciences candidate's degree in speciality 05.11.13 – devices and methods of control and determination of composition substances. – Ivano-Frankivsk national technical university of oil and gas, Ivano-Frankivsk.– 2011.

The thesis developed a way to control the concentration of surfactants on the dynamic surface tension. To implement this method, a method for determining the dynamic surface tension for maximum pressure of the meniscus in a pulsating gas meniscus is proposed. The essence of the method is that by the direct and reverse flow of gas in the meniscus, the process of being implemented in the vicinity of the meniscus ripple maximum pressure value that uniquely identifies the surface tension of each cycle. The effect is that the bubble, with each cycle, doesn't slam after passing the maximum pressure and transit to a new steady state of equilibrium, i.e., adsorption of surfactants is at the same surface of the interface. The possibility of implementing the proposed method is theoretically justified by developing a mathematical model of the process of meniscus pulsation in the vicinity of maximum pressure in a closed system with respect to the number of gas phase. By results for the first time theoretically grounded possibility and conditions of the phenomenon of hysteresis abrupt transition during extrusion and suction blisters, which was experimentally confirmed. On the basis of experimental studies were provided working relationships for determining the concentration of surfactants in aqueous solutions by the value of the surface tension. On the basis of theoretical studies was offered a block diagram of the device and is designed to control the concentration of surface-active substances in liquid environments. Was achieved metrological analysis of the developed device. Was done the laboratory and field testing of the developed device, which confirmed its efficiency and ability to be used for controlling of concentration in solutions for different process fluids, where surface-active substances are used.

**Keywords:** surface tension, bubble, surfactant, solution, ripple, meniscus, hysteresis loop, position, phase interface curvature, capillary pressure.