

УДК 544.773.3+532.695.2

К РАСЧЕТУ ИНТЕНСИВНОСТИ РАСПАДА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ С ЖИДКОЙ ВНУТРЕННЕЙ ФАЗОЙ МАЛОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

*Кандидаты техн. наук, доценты. КРАВЦОВ М. В., КРАВЦОВ А. М.,
канд. физ.-мат. наук, доц. АВДОШКА И. В.*

Белорусский государственный аграрный технический университет

С дисперсными системами, содержащими жидкую внутреннюю фазу, имеют дело во многих отраслях народного хозяйства: в промышленности и строительной индустрии при приготовлении различных эмульсий, в системах охраны окружающей среды при очистке коммунальных и промышленных сточных вод от жидких загрязняющих веществ и т. д.

Для того чтобы получить основные количественные характеристики изучаемых дисперсных систем, необходимо иметь аналитические методы расчетов кривых накопления (кривых седиментации), которые могут быть получе-

ны путем применения седиментометрического анализа. Для расчета таких кривых требуется знать функцию скорости движения отдельной частицы и функцию распределения частиц по размерам. Первая из них определяется формулой Рибчинского, полученной в 1911 г. путем решения дифференциальных уравнений движения для случая медленного движения капли в вязкой среде.

Что касается функции распределения, то первая попытка установить ее была предпринята в 1903 г. Шлесингом. В дальнейшем предлагалось много эмпирических формул для опре-

деления функции распределения частиц по размерам. Обзоры таких формул приведены в трудах многих ученых. Систематизация их дана в [1], где на основе наиболее общих теоретических предпосылок и опытных данных установлено, что аналитическая форма кривых распределения частиц по размерам в полидисперсных системах с твердой внутренней фазой может быть представлена экспоненциальным выражением, параметры которого определяются опытным путем. При этом показано, что большинство известных теоретических и эмпирических законов статистического распределения случайных величин являются лишь частными или специальными случаями этого выражения. Установленная Н. Я. Авдеевым общая форма функции распределения твердых частиц по размерам не может быть использована для практических расчетов ввиду большой сложности. Частные же формы этого выражения, которые подтверждаются опытным путем при движении твердых частиц, не могут быть применены при движении капель. До настоящего времени проблема поиска аналитических методов расчета дисперсных систем с жидкой внутренней фазой актуальна.

Известно также, что на устойчивость дисперсных систем, кроме функции распределения частиц по размерам, оказывают влияние ряд существенных факторов: концентрация внутренней фазы, высота слоя отстаивания, температура среды и др.

Существенное влияние на состояние дисперсной системы оказывает наличие поверхностно-активных веществ (ПАВ). Еще в 1917 г. американский ученый И. Лэнгмюр обнаружил, что некоторые вещества очень активно накапливаются на пограничных поверхностях (например, на границе вода – масло). Накопление происходит потому, что поверхность любого тела обладает нескомпенсированным запасом свободной энергии. Примерно 50 лет назад английские ученые Райдил и Девис выдвинули теорию, которая явилась плодом десятилетних усилий ученых России, Англии и США. Согласно этой теории [2] существуют несколько путей влияния ПАВ на устойчивость дисперсных систем. Во-первых, они понижают силу поверхностного натяжения и увеличивают поверхностную вязкость жидкости. Это улучшает

условия диспергирования и замедляет скорость движения отдельной капли. Во-вторых, поскольку молекулы многих ПАВ несут электрические заряды и концентрируются на поверхности капель, возникают электростатические силы отталкивания. Оба эти факта в сумме приводят к тому, что толщина адсорбционного слоя получается значительной, не менее одной миллионной доли сантиметра. Дальнейшее развитие теории получила в работах многих исследователей.

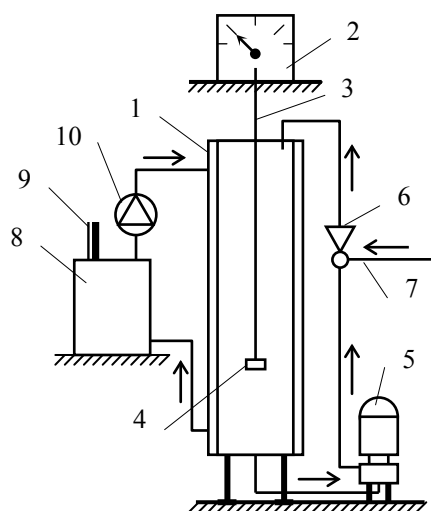
Цель исследований, представленных в данной статье, – продолжение поиска теоретической модели расчета дисперсных систем с жидкой внутренней фазой. Такая модель может быть создана при наличии следующих данных: степень дисперсности внутренней фазы (известная функция распределения частиц по размерам); количество вещества (концентрация) внутренней фазы в узких фракциях, выделяемых по функции распределения частиц по размерам; скорости движения частиц различных размеров в зависимости от ряда величин, характеризующих физическое состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды; факторы взаимодействия частиц внутренней фазы между собой при распаде дисперсных систем и т. д. Поэтому для создания такой модели (с выходом на расчетные зависимости) потребуется приложить немало усилий. В настоящее время при расчетах интенсивности распада дисперсных систем руководствуются опытом [3].

В представленной работе с помощью седиментометрического анализа проведены исследования различных факторов на интенсивность распада дисперсной системы, в которой дисперсионной средой является вода, а жидкой внутренней фазой – толуол. К таким факторам относятся: концентрация и степень дисперсности внутренней фазы, высота слоя отстаивания, концентрация поверхностно-активных веществ в дисперсионной среде, температура среды.

Опыты проводились на установке седиментометрического анализа, схема которой представлена на рис. 1.

Принцип работы установки состоит в следующем: к аналитическим весам на тонкой капровой нити подвешивается вверх дном чашечка, которая находится в объеме дисперсной системы. Всплывающие частицы внутренней

фазы попадают под дно чашечки и вызывают появление подъемной силы, действующей на чашечку. Так как эта сила пропорциональна количеству скопившейся в чашечке внутренней фазы, то по показаниям весов строят кривую накопления $G = f(t)$, анализ которой позволяет



судить об основных свойствах исследуемой дисперсной среды.

Рис. 1. Схема седиментометрической установки: 1 – сосуд с двойными стенками для термостатирования; 2 – аналитические весы; 3 – капроновая нить; 4 – чашечка; 5 – насос для приготовления дисперсии; 6 – гидромеханический смеситель; 7 – подача внутренней фазы; 8 – термостат;

9 – термометр; 10 – циркуляционный насос

Опыты проводятся следующим образом: натурная или смоделированная дисперсная система помещается в сосуд с двойными стенками для термостатирования с помощью термоста-
та. При необходимости смесь перемешивается с помощью насоса и гидромеханического смесителя. На заданную глубину внутрь сосуда помещается чашечка. По фиксируемому с помощью аналитических весов количеству накапливаемых в чашечке веществ строят и анализируют кривую накопления $G = f(t)$.

Подъемная сила от всей массы всплывающего под чашечку вещества

$$G_{\text{исх}} = 1000\omega_{\text{ч}}C_{\text{исх}}(\gamma_{\text{в}} - \gamma_{\text{к}})h, \quad (1)$$

где $\omega_{\text{ч}} = \pi D^2/4$ – площадь чашечки, м^2 ; D – диаметр чашечки, м ; $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация внутренней дисперсной фазы в дис-

персионной среде, мл/л ; $\gamma_{\text{в}}$, $\gamma_{\text{к}}$ – удельные веса дисперсионной среды и дисперсной внутренней фазы, кгс/м^3 ; h – высота столба эмульсии под чашечкой, м .

Обозначим величину $1000\omega_{\text{ч}}(\gamma_{\text{в}} - \gamma_{\text{к}})$ через A и рассмотрим отделение внутренней фазы из элементарного слоя суспензии Δh (рис. 2). Тогда запишем

$$\Delta G = AC_{\text{исх}}\Delta t \frac{\Delta h}{\Delta t}. \quad (2)$$

Так как ΔG , Δh и Δt – бесконечно малые величины, их можно заменить дифференциалом. Тогда

$$dG = AC_{\text{исх}}dt \frac{dh}{dt}. \quad (3)$$

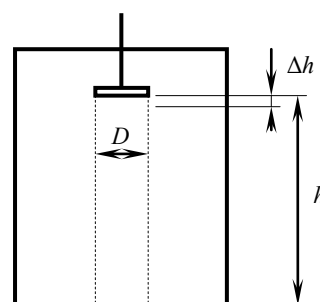


Рис. 2. Схема к расчету распада суспензии

Теперь рассмотрим процесс распада однородной диспергированной внутренней фазы малой концентрации. В этом случае взаимодействием между движущимися частицами внутренней фазы можно пренебречь и рассматривать выделение частиц из каждой фракции.

Принято считать, что размеры диспергированных частиц жидкой внутренней фазы распределяются по нормальному закону и изменяются от $r = r_{\text{min}}$ до $r = r_{\text{max}}$. Выделим фракции внутренней фазы с размерами частиц $r_1 = r_{\text{min}} + dr$; $r_2 = r_1 + dr$; $r_3 = r_2 + dr$ и т. д. Из каждой фракции и элементарного слоя эмульсии высотой dh за элементарный промежуток времени dt выделяются элементарные количества вещества, дающие соответствующие значения подъемной силы:

$$\begin{cases} dG_1 = AC_1v_1dt; \\ dG_2 = AC_2v_2dt; \\ dG_3 = AC_3v_3dt; \\ dG_n = AC_nv_ndt, \end{cases} \quad (4)$$

где $C_1, C_2, C_3, C_n, v_1, v_2, v_3, v_n$ – соответственно концентрации частиц внутренней фазы во фракциях и скорости движения частиц фракций ($v = dh/dt$).

Суммируя выделение внутренней фазы из отдельных слоев элементарного слоя по (4), получим

$$G = A \int F(r), \quad (5)$$

где $F(r) = f(C_r, v_r)$ – функция, связанная с изменением концентрации внутренней фазы и скорости движения частиц с течением времени.

По результатам анализа экспериментальных исследований установлено

$$\int F(r) = \frac{t}{A \sqrt{a + b t^2}}. \quad (6)$$

В опытах процесс отделения внутренней жидкой фазы (толуола) из дисперсионной среды (воды) исследовался в статических условиях в сосуде внутренним сечением 20×20 см и высотой 110 см (рис. 1). Объем дисперсионной среды принимали равным 42,5 л. Температуру дисперсионной среды (кроме опытов, результаты которых представлены ниже) поддерживали равной 20°C ($\gamma_v = 1000 \text{ кгс/м}^3$). Внутренняя фаза (толуол $\gamma = 867 \text{ кгс/м}^3$) диспергировалась и перемешивалась с дисперсионной средой при помощи насоса и гидродинамического смесителя (рис. 1). Время перемешивания – 5 мин. По шкале аналитических весов АДВ-200М фиксировали количество внутренней фазы, накопившейся под чашечкой диаметром $D = 0,06$ м, и строили кривые накопления $G = f(t)$.

При выполнении седиментометрического анализа необходимо придерживаться определенных правил, которые учитывались при проведении опытов:

- чашечка помещается в эмульсию немедленно после прекращения перемешивания. При этом необходимо следить за тем, чтобы под чашечку не попал воздух в связи с тем, что подъемная сила, вызванная накоплением отслоившегося продукта под чашечкой, меняется при наличии воздуха и не может быть принята за критерий отслоившегося продукта. Поэтому чашечка помещается в эмульсию тыльной стороной и на заданной высоте переворачивается

и подвешивается. Сразу после этого включается секундомер и производятся отсчеты промежутков времени, постепенно увеличивающиеся по мере накопления отслоившегося продукта под чашечкой. Первый отсчет производится после того, как прекратились колебания коромысла весов, вызванные погружением чашечки;

- объем чашечки должен быть таким, чтобы все количество внутренней фазы, находящейся в столбе эмульсии под чашечкой, поместилось в этом объеме;

- вес чашечки должен быть такой, чтобы не происходило ее выталкивание из дисперсионной среды;

- следует предохранять прибор от случайных сотрясений и вибраций;

- необходимо исключить влияние конвекционных токов в сосуде, для чего нужно поддерживать постоянную температуру в сосуде с помощью термостатирования;

- следует обращать особое внимание на то, чтобы во время опытов на поверхности чашечки не образовывались пузырьки воздуха, которые искажают показания прибора. Предотвратить появление пузырьков можно предварительным кипячением воды перед приготовлением эмульсии.

Существенной особенностью, с которой пришлось считаться при изучении процесса распада дисперсной системы с жидкой внутренней фазой, явилось то, что количество вещества во входном и выходном сечениях оказалось не одинаковым. Часть внутренней фазы растворяется. С учетом (5) и (6) следует

$$G = \frac{t}{\sqrt{a + b t^2}}. \quad (7)$$

Используя расчетную зависимость (7), можно сопоставить значения $G_{\text{исх}}$, определяемые по (1), со значениями $G_{\text{к}}$, определяемыми по формуле (7) на основании опытных данных. При стремлении t к весьма большим значениям величина a в подкоренном выражении (7) становится несоизмеримой со значением $b t^2$. Величины же коэффициентов a и b можно определить при использовании ряда опытных значений G и t с линеаризацией зависимости (7).

При исследованиях процессов распада дисперсий с различными концентрациями внут-

ренной фазы обеспечивались следующие концентрации: 9,41; 7,08; 4,71 и 2,35 мл/л. Высота слоя эмульсии – 100 см. При всех исходных данных расчетные по (1) значения подъемных сил $G_{исх}$ оказались соответственно равными 3573; 2654; 1770 и 883 мг. Опытные же (конечные) значения $G_k = \sqrt{1/b}$ оказались при этом соответственно равными 2413; 1910; 1193 и 213 мг. Разница $\Delta G = G_{исх} - G_k$ внутренней фазы растворилась в дисперсионной среде. Эту разницу можно рассчитать по формуле

$$\Delta G = 0,00015 G_{исх} - 0,48 G_{исх} + 959. \quad (8)$$

Расчетные значения коэффициентов a и b в формуле (7) определяются по формулам:

$$a = \frac{0,921}{G_k^2} - 6,51 \cdot 10^{-8}; \quad (9)$$

$$b = \frac{1}{G_k^2}. \quad (10)$$

Расчетные по зависимости (7) и опытные данные при изменениях концентраций внутренней фазы даны на рис. 3.

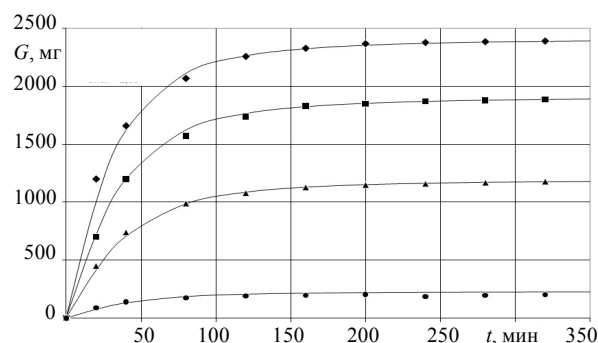


Рис. 3. Зависимость $G = f(C_{исх}, t)$ при распаде дисперсных систем с различными концентрациями жидкой внутренней фазы $C_{исх}$: точки – опыт; линии – расчет; $\diamond$ – $C_{исх} = 9,41$ мл/л;

$\blacksquare$ – 7,06; $\blacktriangle$ – 4,71; $\bullet$ – 2,35 мл/л

Результаты исследований для случаев распада эмульсий толуола в воде при различной высоте слоя, но при одной и той же концентрации внутренней фазы ($C_{исх} = 4,71$ мл/л) представлены на рис. 4. Расчеты интенсивности распада с изменением высоты слоя эмульсии производятся, как и в предыдущем случае по (7), с известными исходными концентрациями и определенными коэффициентами a и b . При указанной исходной концентрации в отдельных

слоях конечный продукт на выходе распределялся непропорционально высоте слоя, и его можно определить по формуле

$$G_k = 17,6h - (0,0558h^2 + 3,45). \quad (11)$$

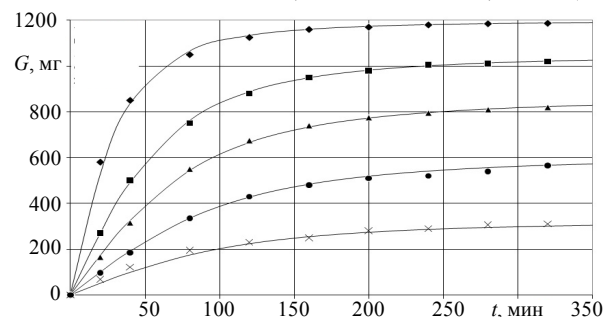


Рис. 4. Зависимость $G = f(C_{исх}, t)$ при распаде дисперсных систем с различной высотой слоя эмульсии h : точки – опыт; линии – расчет; $\diamond$ – $h = 100$ см; $\blacksquare$ – 80; $\blacktriangle$ – 60; $\bullet$ – 40; $\times$ – 20 см

Качественная картина представлена на рис. 5 при изменениях концентраций, введенных в эмульсию ПАВ, и изменениях температуры дисперсионной среды. Опытные данные показывают, что на интенсивность распада существенно влияет наличие ПАВ. Значительное влияние оказывают изменения температуры дисперсионной среды.

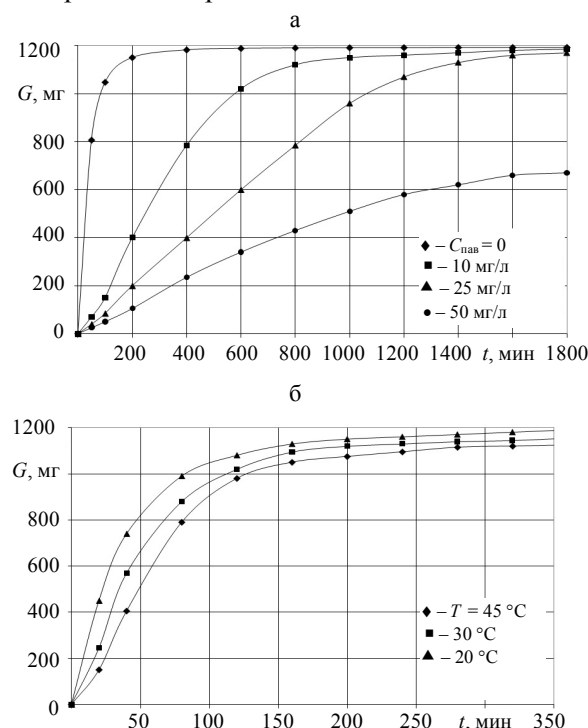


Рис. 5. Опытные графики зависимости $G = f(t)$ при различных условиях: а – разная концентрация ПАВ $C_{пав}$ в эмульсии; б – разная температура T эмульсии

В опытах исследовалось влияние поверхностно-активного вещества ОП-7 на процесс расслоения эмульсии толуол – вода (рис. 5а). ПАВ добавлялись в количестве 25; 50; 75 и 100 мг/л. Результаты опытов подтвердили, что присутствие ПАВ даже в незначительных количествах замедляет процесс распада эмульсии в 8–10 раз.

Представленные на рис. 5б результаты опытов показали, что с увеличением температуры дисперсионной среды процесс расслоения эмульсии происходит интенсивнее. Так, с повышением температуры от 20 до 30 °С время полного расслоения сокращается в 1,5 раза, а при росте температуры от 30 до 45 °С – в два раза. Главное действие от увеличения температуры дисперсионной среды заключается в изменении условий диспергирования и вязкости среды. Так как с повышением температуры вязкость среды снижается, это влечет за собой увеличение скорости движения одиночных частиц. С повышением температуры дисперсионной среды изменяются также поверхностное натяжение между двумя фазами и прочность адсорбционного слоя. Все это приводит к тому, что диспергирование внутренней фазы при приготовлении эмульсии затрудняется, а слияние капель вследствие нарушения структуры адсорбционного слоя облегчается. Поэтому при повышении температуры дисперсионной среды время полного расслоения сокращается.

ВЫВОДЫ

В соответствии с анализом теоретических и экспериментальных результатов, изложенных

в статье, получена формула (7) для расчета интенсивности распада дисперсий с жидкой внутренней фазой после установления исходной концентрации диспергированного вещества и соответствующего расчета коэффициентов a и b .

Седиментометрический анализ с использованием полученных в результате исследований зависимостей позволяет в каждом конкретном случае по минимальному числу экспериментальных данных определить основные количественные характеристики изучаемой дисперсионной системы: время полного расслоения, величину полной или удельной поверхности частиц, коэффициент полидисперсности, средневзвешенный радиус частиц и др. Результаты исследований, полученные в данной статье, могут служить прологом к дальнейшим исследованиям в этом направлении, итоги которых будут изложены в следующих публикациях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авдеев, Н. Я. Об аналитическом методе расчета седиментометрического дисперсионного анализа / Н. Я. Авдеев. – Ростов-на/Д.: Изд-во Ростов. ун-та, 1964. – 203 с.
2. Николаев, П. В. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств / П. В. Николаев, Н. А. Козлов, С. Н. Петров. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2007. – 116 с.
3. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 464 с.

Поступила 02.02.2011

УДК 539.3

ФУНКЦИИ ГРИНА ДЛЯ ТРАНСВЕРСАЛЬНО-ИЗОТРОПНЫХ ОСНОВАНИЙ

Канд. физ.-мат. наук КРУПОДЕРОВ А. В.

Белорусский государственный университет

Изучение свойств и НДС слоистых упругих тел имеет большое значение и широкий диапазон приложений в геомеханике, механике грунтов и геофизике. Породный массив, как правило, представляет собой многослойное тело. При

этом отдельные слои, составляющие массив, могут быть анизотропными. В большинстве своем грунты и породные слои являются трансверсально-изотропными.