ФІЗИКА ТА ХІМІЯ

УДК 628.511 https://doi.org/10.31713/vt1201922

Гаєвський В. Р., к.т.н, доцент, **Кочмарський В. З., к.ф.-м.н., професор** (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне), **Гаєвська С. Г., судовий експерт** (Рівненський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України), **Кочергіна О. Д., старший викладач**, **Соляк Л. В., старший викладач** (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ВИЗНАЧЕННЯ ДИСПЕРСНОГО СКЛАДУ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ТУРБІДИМЕТРИЧНО-СЕДИМЕНТАЦІЙНИХ ВИМІРЮВАНЬ

Зроблений огляд методів визначення дисперсного складу. На основі фотометричних і седиментаційних вимірювань запропоновано метод визначення дисперсного складу водних розчинів. В основу способа лягло використання рівняння Стокса, закону Бугера-Ламберта-Бера для розсіювання світла і рівняння Сведберга-Одена. Для отримання розподілу частинок за розмірами використовували операції інтерполяції і диференціювання. Співставлення з вимірюваннями оптичним мікроскопом дали задовільну кореляцію.
***Ключові слова*: водні розчини, дисперсний склад, турбідиметрія, седиментація.**

Дисперсний склад водних середовищ є важливим фізико-хімічним параметром у визначенні оптичних параметрів якості води [1] і тому його визначення є важливою науково-технічною задачею для контролю як природних вод [2] так і вод побутового [3; 4] і техніко-технологічного призначення [5]. У даній роботі представлені дослідження, що лягли в основу розробки способу визначення дисперсного складу водних середовищ [6].

1. Методи визначення дисперсного складу

Ситовий аналіз. Визначення гранулометричного складу подрібнених матеріалів просіюванням через набір стандартних сит з отворами різних розмірів з подальшим зважуванням фракцій. Діапазон визначення 5-5·10^4 мкм.

Кондуктометричний аналіз (метод Культера). Суть методу полягає у тому, що через калібрований отвір в скляній посудині (трубці) протікає розбавлена суспензія і до неї прикладається різниця потен-

ціалів. При проходженні частинки через отвір, стрибкоподібно змінюється ємність, що виражається імпульсом чи піком напруги. Висота піку порівнюється з висотою піку для стандартного зразка. Нижня границя вимірювання знаходиться в межах 2 мкм.

Седиментаційний аналіз. Метод є найбільш традиційним методом гранулометричного аналізу і широко використовується в різних галузях промисловості. В залежності від ряду факторів діапазон застосування даного методу 0.1-50 мкм. Принцип вимірювання базується на використанні закону Стокса і реєстрації усталеної швидкості осідання.

Мікроскопія. Метод аналізу, що дозволяє візуалізувати частинки і безпосередньо оцінити ступінь диспергування чи агломерації їх в системі. Основним обмеженням методу є досить велика трудоємність, тривалість вимірювання, складність аналізу. Нижня границя вимірювання (роздільна здатність) для оптичного мікроскопа становить 0.2 мкм; для наноскопа – 50-10 нм; для електронного мікроскопа – 0.1 нм.

Лазерна дифракція. Так зване малокутове світлорозсіювання стало пріоритетним методом визначення гранулометричного аналізу в багатьох галузях промисловості. Вимірювальний діапазон 0.1-3000 мкм. Інтенсивно інструментарій розвивається на протязі останніх 30-ти років. Метод базується на реєстрації інтенсивності розсіяного світла, кутова залежність якого визначається розміром і оптичними властивостями частинок.

2. Теоретична частина

2.1. Седиментаційний аналіз

Осідання частинок суспензії проходить під дією сили тяжіння

$$F_g = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) g \,, \qquad (1)$$

де r – радіус сферичної частинки (еквівалентний радіус для несферичної частинки);

ρ – густина дисперсної фази; ρ_0 – густина дисперсного середовища;

g – прискорення вільного падіння.

Руху частинок у в'язкому (ньютонівському) середовищі протидіє сила опору, яка визначається законом Стокса

$$F_\eta = 6\pi r \eta V \,, \qquad (2)$$

де η – в'язкість середовища, V – швидкість руху частинок.

Умовою осідання частинки з постійною швидкістю є рівність $F_g = F_\eta$ і тоді

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)g = 6\pi r\eta V\,, \tag{3}$$

звідки радіус частинки можна знайти з експериментальних даних за швидкістю її осідання:

$$r = K\sqrt{V}\,,\ K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho-\rho_0)g}}\,, \tag{4}$$

де K – величина, постійна для даних умов досліду.

Швидкість руху частинки визначають як відношення пройденого шляху H до часу осідання t:

$$V = \frac{H}{t}. \tag{5}$$

Форма седиментаційної кривої описується рівнянням Сведберга-Одена:

$$m(t_i) = \Delta m_i + t_i\left[\frac{dm(t)}{dt}\right]_{t=t_i}\,, \tag{6}$$

де $m(t_i)$ – маса осівших частинок у момент часу t_i; Δm_i – сумарна маса осівших частинок, радіуси яких більше радіуса r_i (для відповідного часу осідання t_i).

2.2. Світлорозсіювання

Закон Бугера-Ламберта-Бера встановлює зв'язок між інтенсивностями падаючого і пройденого через речовину світла

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c l}\,, \tag{7}$$

де I – інтенсивність світла, що пройшло через речовину;
I_0 – інтенсивність падаючого світла;
ε – молярний коефіцієнт поглинання (абсорбції);
c – молярна концентрація;
l – товщина поглинаючого шару.

При проходженні світла через дисперсне середовище воно не тільки поглинається (абсорбується), а й розсіюється і тому (для монодисперсної системи)

$$I = I_0 e^{-[\varepsilon + f(r)]cl}\,, \tag{8}$$

де $f(r)$ – коефіцієнт розсіювання (фіктивної абсорбції);
r – радіус частинок дисперсної фази.

Для білих дисперсних систем $\varepsilon = 0$ і рівняння (2.8) набуває вигляду

$$I = I_0 e^{-f(r)\cdot cl} = e^{-E\cdot l}\,, \tag{9}$$

де величина $E = f(r)\cdot c$ – показник мутності (мутність) розчину.

3. Практична частина

Дисперсну систему отримували шляхом змішування рівномолярних розчинів хлориду кальцію та сульфату натрію у воді. Через годину після змішування, в результаті реакції кристалізації

$$CaCl_2+Na_2SO_4=CaSO_4\downarrow+2NaCl \qquad (10)$$

утворювався дисперсний безбарвний розчин. Далі розчин заливали у шість мірних циліндрів із спеціальними зливними краниками. У циліндрах дисперсна фаза седиментувала і дисперсний розчин ставав прозорим. При збільшенні часу седиментації прозорість розчину збільшувалась Через певні проміжки часу (0.5; 1.5; 3.0; 6.0; 15; 30 годин) з різних циліндрів відбирали певний об'єм розчину, перемішували його і вимірювали світлопропускання на фотоколориметрі КФК – 2. Світлопропускання кожного розчину вимірювали для ряду розбавлень C/C_0, приймаючи концентрацію нерозбавленого (вихідного) розчину за одиницю.

Із (9) слідує, що для фіксованого дисперсного складу, який не змінюється в процесі розбавлення і який характеризується певним ефективним значенням коефіцієнта розсіювання, можна записати:

$$L_k = B - E_i \cdot \frac{C_k}{C_0}, \qquad (11)$$

де $L_k = \frac{1}{l} \cdot \ln I_k$, $B = \frac{1}{l} \cdot \ln I_0$.

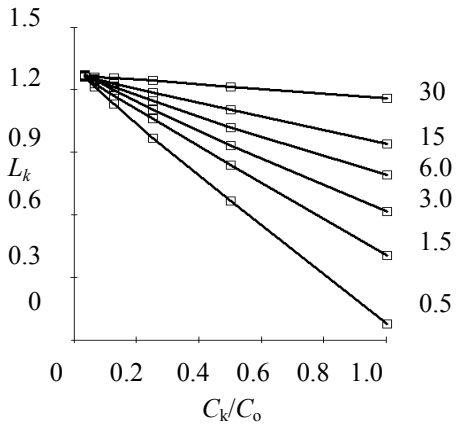

Рис. 1. Залежність логарифму світлопропускання (L) від відносної концентрації (C/C_o) дисперсного розчину

Для кожного часу седиментації будували залежність приведеного (до величини l) логарифму світлопропускання L_k від відносної концентрації дисперсного розчину (C_k/C_0) (рис. 1). Далі визначали показник мутності E_i із (3.2) як кут нахилу залежності приведеного логарифму світлопропускання L_k від відносної концентрації (C_k/C_0) (див. (3)) для кожного часу седиментації (t_i).

Далі, використовуючи метод седиментації для визначення дисперсного складу, а саме формулу Сведберга-Одена [7] (6) по відношенню до показника мутності, тобто:

$$E(t_i) = \Delta E_i + t_i \left[\frac{dE(t)}{dt} \right]_{t=t_i} \quad (12)$$

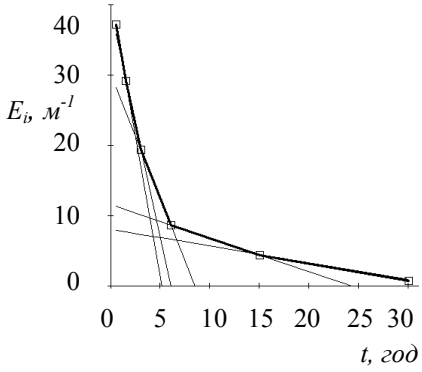

Рис. 2. Залежність показника мутності від часу седиментації

Будуємо графік залежності показника прозорості (E_i) від часу седиментації (рис. 2). Визначаємо похідні для кожних двох послідовних значень (похідну по двох точках) і шукаємо координати перетину прямих (12) з віссю E_i, які є значеннями інтегрального показника мутності ΔE_i. Далі будуємо залежність ΔE_i від радіусів частинок (рис. 3). Радіуси частинок, як функції від часу седиментації знаходимо за формулами (4) і (5). Далі за спеціальною програмою інтерполюємо залежність ΔE_i від радіуса частинок

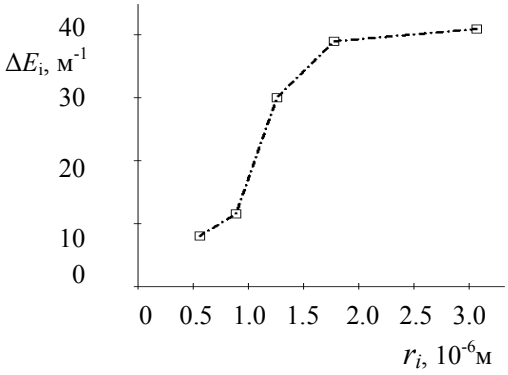

Рис. 3. Залежність інтегральної мутності E_i від радіуса частинок

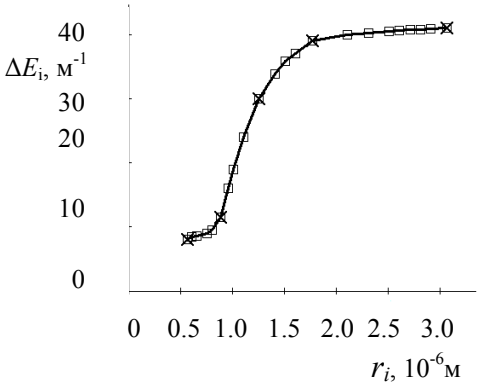

Рис. 4. Інтерпольована залежність інтегральної мутності від радіуса частинок

r_i (рис. 4). Для визначення розподілу частинок за розмірами виконуємо числове диференціювання інтерполяційної кривої (рис. 5). Розподіл частинок досліджуваної дисперсії задовільно описується гама-розподілом.

Результати вимірювань досліджуваного дисперсного розчину за допомогою оптичного мікроскопа СХ21 (ціна поділки 2.5 мкм) показали, що середній радіус частинок (рис. 6) близький до найбільш ймовірного радіуса частинок розподілу, отриманого турбідиметрично-седиментаційними вимірюваннями (0.9 мкм) (рис. 5).

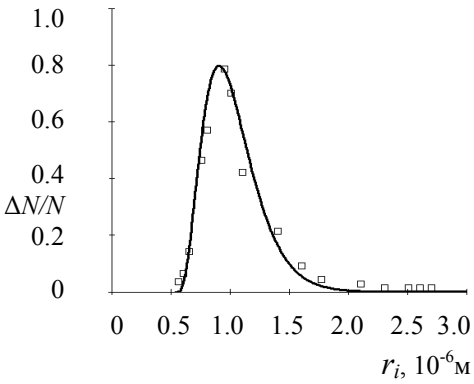

Рис. 5. Розподіл частинок за розмірами: □ – експеримент, – γ-розподіл

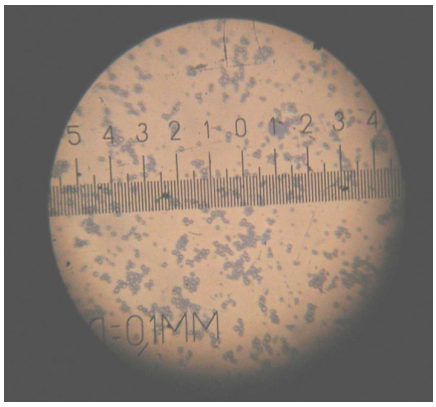

Рис. 6. Вигляд дисперсії у мікроскоп (ціна поділки 1мкм)

Висновки

1. Для визначення дисперсного складу використано теорії розсіювання і седиментації з використанням формули Сведберга-Одена.

2. Отримані результати узгоджуються з результатами вимірювань оптичним мікроскопом.

3. Експериментальні дослідження даної роботи дали можливість розробити спосіб визначення дисперсного складу [6].

1. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. 3-е изд., перераб. и доп. Киев : Наукова думка, 1980. 564 с. **2.** Шифрин К. С. Введение в оптику океана. Ленинград : Гидрометеоиздат, 1983. 278 с. **3.** Директива Ради Європейського Союзу 98/83/ЕС від 03.11.1998 г. Введено в дію з 25.12.1998 г. **4.** Норми Internatoinal Bottled Water Association (IBWA). **5.** СНиП 2.04.02-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Москва : Госстрой. 1985. 134 с. **6.** Спосіб фотоседиментаційного визначення дисперсного складу суспензій : пат. № 119483 Україна: МПК: G01N 15/04, G01N 21/59. № 201703670; заявл. 14.04.2017; опубл. 25.09.2017, Бюл. № 18. **7.** Фигуровский Н. А. Седиментометрический анализ. М.-Л. : 1948. 332 с.

REFERENCES:

1. Kulskii L. A. Teoreticheskie osnovy i tekhnolohiia konditsionirovaniia vody. 3-e izd., pererab. i dop. Kiev : Naukova dumka, 1980. 564 s. **2.** Shifrin K. S. Vvedenie v optiku okeana. Leninhrad : Hidrometeoizdat, 1983. 278 s. **3.** Dyrektyva Rady Yevropeiskoho Soiuzu 98/83/ES vid 03.11.1998 h. Vvedeno

v diiu z 25.12.1998 h. **4.** Normy Internatoinal Bottled Water Association (IBWA). **5.** SNiP 2.04.02-84. Vodosnabzhenie. Naruzhnye seti i sooruzheniia. Moskva : Hosstroi. 1985. 134 s. **6.** Sposib fotosedymentatsiinoho vyznachennia dyspersnoho skladu suspenzii : pat. № 119483 Ukraina: MPK: G01N 15/04, G01N 21/59. № 201703670; zaiavl. 14.04.2017; opubl. 25.09.2017, Biul. № 18. **7.** Fihurovskii N. A. Sedimentometricheskii analiz. M.-L. : 1948. 332 c.

Рецензент: д.т.н., професор Ковальчук В. А. (НУВГП)

Haievskyi V. R., Candidate of Engineering (Ph.D.), Associate Professor, Kochmarskyi V. Z., Candidate of Physico-Mathematical Sciences (Ph.D.), Professor (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne), **Haievska S. H., Judicial Expert** (Rivne Scientific-Research Experimental Forensic Center), **Kocherhina O. D., Senior Lecturer, Soliak L. V., Senior Lecturer** (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

DETERMINATION OF DISPERSIVE COMPOSITION OF WATER SOLUTIONS ON THE BASIS OF TURBIDIMETRIC-SEDIMENTATION MEASUREMENTS

A review of methods for determining the dispersed composition such as sieve analysis, conductometric analysis, sedimentation analysis, microscopy, laser diffraction is made. On the basis of photometric and sedimentation measurements, using the Stokes equation, condition of force compensation and the Bouguer-Lambert-Berr law for light scattering, a method is proposed for determining the dispersion composition of aqueous solutions using the Svedberg-Oden equation. They used a number of special cylinders with drain valves from which, at different time intervals, take samples solutions for turbidity determination. Further, was built dependency the turbidity on the maximum radius of the particles and differentiated it, and thus the particle size distribution was obtained. Comparison of the most probabilistic size with measurements with an optical microscope gave a satisfactory correlation. Experimental studies of this work made it possible to develop a method for determining the dispersion composition.
***Keywords*: aqueous solutions, disperse composition, turbidimetry, sedimentation.**

Гаевский В. Р., к.т.н, доцент, Кочмарський В. З., к.ф.-м.н., профессор (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно), **Гаевская С. Г., судебный эксперт** (Ривненский научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр МВД Украины), **Кочергина О. Д., ст. преподаватель, Соляк Л. В., ст. преподаватель** (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНИОННГО СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВАНИИ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКО-СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Сделан обзор методов определения дисперсного состава. На основе фотометрических и седиментационных измерений предложен способ определения дисперсионого состава водных растворов. В основу способа легло использование уравнения Стокса, закон Бугера-Ламберта-Бера для рассеивания света и уравнения Сведберга-Одена. Для получения распределения частичек по размерам использовали операции интерполяции и дифференцирования. Сравнение с измерениями оптическим микроскопом дали удовлетворительную корреляцию.

Ключевые слова: **водные растворы, дисперсионный состав, турбидиметрия, седиментация.**