

Физико-математические науки / Physical and mathematical sciences

1.3.8. Физика конденсированного состояния

УДК: 544.723

DOI: 10.69537/VKNIIRAN.2024.18.3.008

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ ИЗОПРОПАНОЛ –
ГЛИЦЕРИН – ВОДА

© Альтемиров Магомед Алхазурович (а), Джамбулатов Роман Суламбекович (b)

(а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, отдел физико-математических исследований, младший научный сотрудник, m_altemirov@bk.ru, г. Грозный

(b) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, отдел физико-математических исследований, заведующий отделом, научный сотрудник, Чеченский Государственный Университет им. А.А. Кадырова, asldzam@mail.ru, г. Грозный

Аннотация. В работе приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований концентрационной зависимости поверхностного натяжения и адсорбции водных растворов тройных систем изопропанол-глицерин-вода при температурах 293,15 и 303,15К. Показана актуальность исследований концентрационной зависимости поверхностного натяжения и адсорбции, поскольку для указанных систем в открытой печати отсутствуют данные. Для получения наиболее объективных значений, экспериментальные исследования проводились двумя независимыми методами: методом висящей капли на тензиометре DSA-100 и отрыва кольца Дю Нуи на тензиометре К-100 (KRUSS). Каждое измерение поверхностного натяжения, независимо от метода повторялось многократно (не менее 10 измерений для каждой точки) Максимальная погрешность измерения поверхностного натяжения не превышает 0,2%. По полученным экспериментальным данным проведен расчет адсорбции изученных растворов по уравнению (N-вариант по Гугенгейму и Адаму).

Ключевые слова: поверхностное натяжение, многокомпонентные системы, метод висящей капли, метод отрыва кольца Дю Нуи, адсорбция.

STUDIES OF SURFACE PROPERTIES OF ISOPROPANOL-GLYCEROL-WATER
SYSTEMS

© Altemirov Magomed Alkhazurovich (a), Dzhambulatov Roman Sulambekovich (b).

(a) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences
Academy of Sciences, Department of Physical and Mathematical Research, Junior Researcher,
m_altemirov@bk.ru, Grozny.

(b) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences
Department of Physical and Mathematical Research, Head of Department, Research Associate,
Chechen State University named after A.A. Kadyrov, Grozny

Abstract. The paper presents the results of experimental and theoretical studies of the concentration dependence of surface tension and adsorption of aqueous solutions of ternary systems isopropanol-glycerol-water at temperatures of 293.15 and 303.15K. The relevance of studies of the concentration dependence of surface tension and adsorption is shown, since there are no data for these systems in the open press. In order to obtain the most objective values, experimental studies were carried out by two independent methods: the hanging drop method on a DSA-100 tensiometer and the Du Nouy ring detachment method on a K-100 tensiometer (KRUSS). Each surface tension measurement, regardless of the method, was repeated many times (at least 10 measurements for each point). The maximum error of surface tension measurement does not exceed 0.2%. According to the experimental data obtained, the adsorption of the studied solutions was calculated using the equation (N-variant according to Guggenheim and Adam).

Key words: surface tension, multicomponent systems, hanging drop method, Du Nouy ring detachment method, adsorption.

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностное натяжение является важным параметром поверхности жидкости, поскольку оно дает информацию о структуре и межмолекулярных взаимодействиях чистых соединений и их смесей. С точки зрения применения, значения поверхностного натяжения (ПН) играют важную роль при переносе массы и энергии через границу раздела фаз [15]. Поэтому этот параметр влияет на различные промышленные процессы, такие как разделение жидкости и жидкости, экстракция, адсорбция, дистилляция и производительность биологических мембран [8].

В статье проведены исследования концентрационной зависимости поверхностного натяжения тройных растворов (изопропанол-глицерин-вода) во всем диапазоне концентраций и атмосферном давлении при температурах 293,15 и 303,15К. Как показал анализ литературы, сведения по концентрационной зависимости поверхностного натяжения, представленные в работе, в открытой печати отсутствуют, поэтому, дополнительно, могут служить в качестве справочной информации.

На основе полученных экспериментальных данных проведен расчет адсорбции компонентов раствора. Расчеты проведены по ранее полученному уравнению Дадашева Р.Х. (N-вариант по Гугенгейму и Адаму) в предположении об идеальности растворов. Показано, что суммарная адсорбция компонентов по разрезам тройной системы близки по форме.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследования концентрационной зависимости ПН органических растворов имеют важное значение в различных областях науки и техники, включая химию, биологию и экологию.

Величина ПН композиций органических соединений важны в таких технологических процессах как эмульгирование, смачивание и адсорбция. Например, значения ПН растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) могут использоваться для оптимизации процессов очистки сточных вод и повышения эффективности различных производственных процессов с их участием. Кроме того, понимание концентрационных зависимостей ПН позволяет контролировать состав жидких растворов и оптимизировать методы очист-

ки питьевой воды. Это особенно актуально в свете глобальных проблем, связанных с загрязнением водоемов и нехваткой чистой воды.

Изучение ПН также способствует развитию теоретических основ физической химии. Значения ПН является отправной точкой для выявления целого ряда практически важных характеристик поверхностного/межфазного слоя жидкости (адсорбции, смачиваемости, сил когезии и т.д.), а также корреляции величины ПН с объемными свойствами жидкостей [6], которые позволяют углубить понимание взаимосвязи между поверхностными и объемными свойствами что, в совокупности, может привести к созданию более точных моделей для предсказания поведения жидкостей в различных условиях.

Наконец, исследования концентрационной зависимости ПН органических растворов могут быть использованы для разработки новых материалов и технологий. Например, изменения в структуре жидкостей при добавлении различных компонентов могут быть применены для создания более эффективных моющих средств или для улучшения свойств строительных материалов [5,7].

Изучение адсорбции также способствует развитию теоретических основ физической химии. Понимание механизмов адсорбции помогает в создании более точных моделей для предсказания поведения веществ в растворах. Исследования показывают, что влияние различных факторов (таких как температура, концентрация и природа адсорбента) влияют на эффективность адсорбции, что имеет определяющее значение для дальнейшего поиска новых материалов и технологий их получения [4].

С учетом глобальных экологических проблем, измерение адсорбции позволяет разрабатывать новые адсорбенты для более эффективного удаления токсичных веществ из водных растворов.

Таким образом, исследования концентрационной зависимости поверхностного натяжения и адсорбции органических растворов с помощью современных средств и методик остается актуальным с практической и теоретической точки зрения.

Известно, что для описания капиллярных явлений теоретической основой является уравнение Лапласа, поскольку позволяет связать градиент давления с поверхностным натяжением на границе раздела сосуществующих фаз [3]:

$$\Delta P = 2T/R \quad (1)$$

где: ΔP - разность давлений внутри и вне жидкости (в Па или Н/м²)

T - поверхностное натяжение жидкости (в Н/м или Дж/м²)

R - радиус кривизны поверхности жидкости (в метрах)

Другими словами уравнение (1) показывает, что разность давлений внутри и вне жидкости пропорционально величине ПН жидкости и обратно пропорциональна радиусу кривизны ее поверхности.

Для повышения достоверности результатов в работе использованы несколько методов измерения ПН (метод висящей капли и отрыва кольца Дю Нуи), о которых подробно можно ознакомиться в работах [1-3, 13,14].

Если описать вкратце – метод висящей капли, относится к статистическим методам измерения жидкости и суть этого метода заключается в том, что под действием сил гравитации величина ПН будет иметь форму не сферы, а некоторой фигуры вращения. По фо-

тографиям профиля таких капель, по уравнению Лапласа, определяются значения ПН жидкости [3].

Для определения поверхностного натяжения методом висящей капли используется при-

ближенное уравнение, для чего необходимо определить $S = \frac{d_s}{d_m}$, где d_m – максимальный диаметр капли (пузырька); d_s – диаметр, измеренный на расстоянии d_m от нижней точки капли. Расчет ПН проводится по формуле:

$$\sigma = \frac{d_m^2 \Delta \rho g}{H} \quad (2)$$

где $\Delta \rho$ – разность плотности жидкости и атмосферы; g – гравитационная константа; H – безразмерный параметр, который приводится в таблицах Бешфорта, Адамса и Штауффера в зависимости от параметра S [3].

Аппаратное обеспечение и алгоритм проведения измерений подробно освещены в работах [1,2, 12-14].

Что касается метод отрыва кольца Дю Нуи – этот метод также является классическим методом измерения ПН жидкостей, благодаря применению прецизионной установки (тензиометр К-100), обладающего высокой точностью измерения ($\Delta \pm 0.1$ мН/м). Суть данного метода заключается в измерении силы, необходимой для отрыва тонкого кольца с поверхности жидкости. Известно, что чем больше величина ПН, тем больше сила, необходимая для отрыва кольца от поверхности измеряемой жидкости. Эта сила измеряется и с помощью уравнения (3) определяется величина ПН исследуемого раствора [1,3].

$$\sigma = \frac{F_{max} - F_v}{L \cos \theta} \quad (3)$$

где: F_{max} – максимальное усилие, необходимое для отрыва кольца от поверхности; F_v – сила, обусловленная гидростатическим столбом жидкости, находящейся под кольцом; L – длина смачивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Используемые материалы: изопропанол (массовая доля = 0,999), глицерин (массовая доля = 0,999). Вода – бидистиллят.

Поверхностное натяжение чистых компонентов при 293,15 К. сравнивали с данными, приведенными в справочнике [11]. Полученные значения (в пределах погрешности эксперимента) соответствуют имеющимся литературным данным.

2. Методика и аппаратура: поверхностное натяжение каждого образца жидкости (чистой или смеси) измерялось с помощью методов висящей капли (DSA-100 «KRUSS») и методом отрыва кольца Дю Нуи (К-100 «KRUSS»).

Тензиометр DSA-100 измерительная система с модульной конструкцией, состоящей из легко встраиваемых компонентов, таких как температурной камеры, контролируемая компьютерной программой оптика и систем дозирования. Программное обеспечение

системы позволяет проводить видеозапись, делать снимки профилей капли и сохранять для последующего использования. Заявленная производителем погрешность измерения для растворов достигает $\pm 0.2\%$.

Автоматические тензиометры К-100 спроектированы для многостороннего применения в практике прецизионного измерения ПН жидких сред. Измерение ПН жидкости на тензиометре К-100 основано на использовании стандартного измерительного элемента – платинового кольца. Перед каждым измерением платиновое кольцо полностью очищалось и прокаливалось.

Каждое измерение ПН, независимо от метода повторялось многократно (не менее 10 измерений для каждой точки) для повышения точности результатов измерений.

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1.

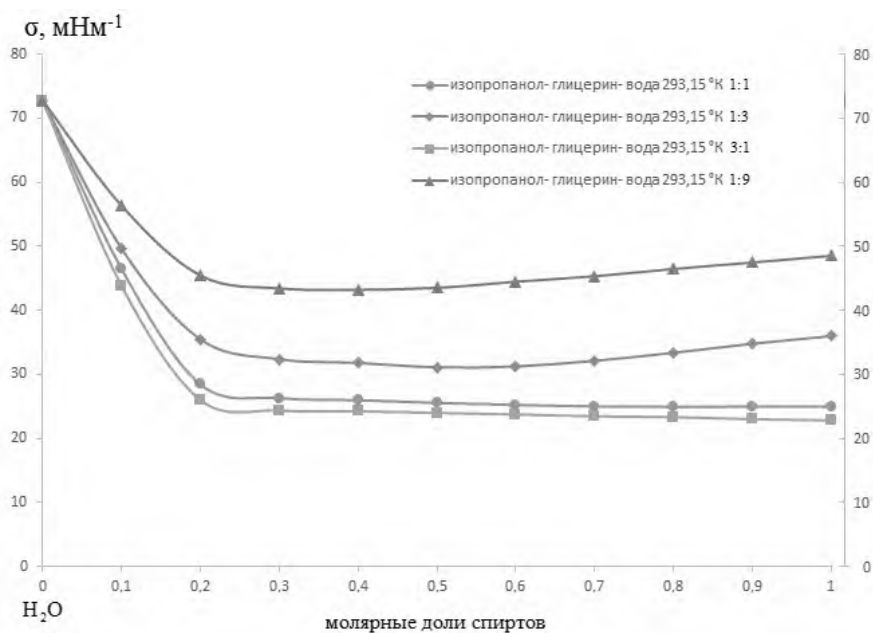


Рис. 1. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения трояных систем, при 293,15 К

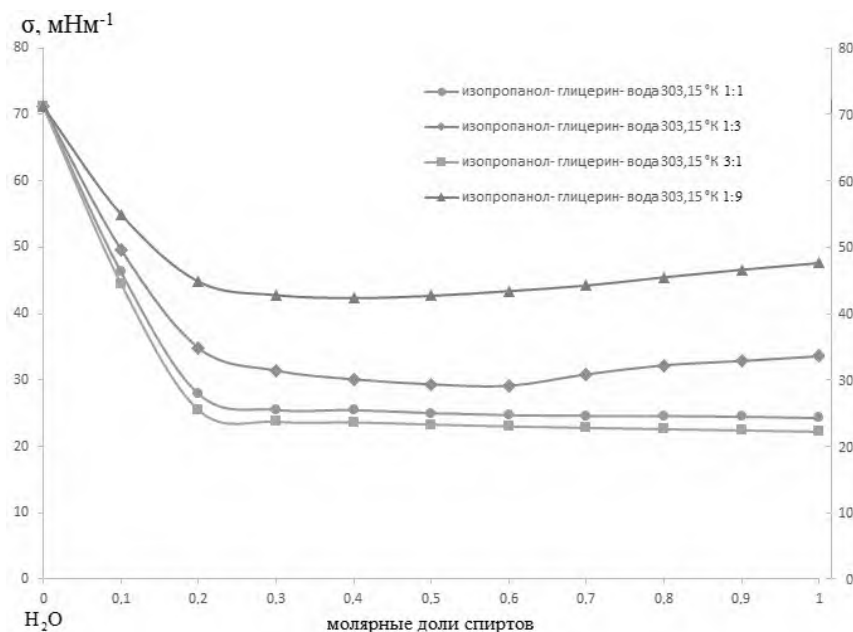


Рис. 2. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения тройных систем, при 303,15 К

Как видно из представленных данных (рис.1), изотермы ПН всех изученных растворов претерпевают сильное снижение до от 0 до 0.2 молярных долей спиртов. Начиная с области составов 0.2-0.25 мол. доли спиртов изотермы ПН выходят на плато. Нужно отметить, что изотермы ПН тройной системы изопропанол-глицерин-вода (1:3) при концентрации 0,6 молярной доли компонентов наблюдается незначительный рост величины ПН, причина возникновения которого остается неясным. Существует предположение, что подобные особенности (минимумы, максимумы, точки перегиба) на кривых изотермы ПН связывают с образованием структур молекул в поверхностном слое [10], т.е, при определенных условиях (концентрации компонентов, температуры) в жидкостях могут образовываться микронеоднородности (кластеры), способные оказывать заметное влияние на температурную и концентрационную зависимость поверхностного натяжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основе полученных экспериментальных результатов исследований зависимости ПН от составов компонентов в двойных и тройных растворах веществ проведены расчеты адсорбции (N-вариант по Гугенгейму и Адаму) и содержания компонентов в поверхностном слое.

Из-за отсутствия данных по термодинамическим активностям для этих систем, расчеты адсорбции и содержания компонентов в поверхностном слое проводились по формулам, полученным для идеальных растворов.

Для идеальных многокомпонентных растворов автором [9] получено выражение для N-варианта адсорбции:

$$\Gamma_m^n = - \frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_m} \right)_{k_{ij}} \quad (4)$$

где x_m – молярные доли i -компонента; $K_{ij} = \frac{x_i}{x_j} = const$; $i, j \neq m$ – постоянная, которая определяет направление секущего разреза. Полученные результаты представлены на рис. 3.

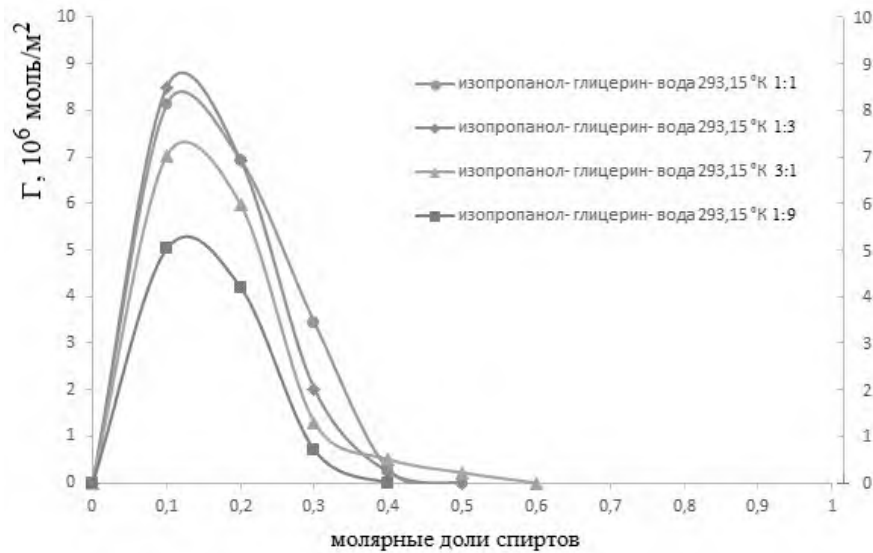


Рис.3. Концентрационная зависимость адсорбции в системе изопропанол-глицерин-вода (изопропанол:глицерин = 1:1), (изопропанол:глицерин = 3:1), (изопропанол:глицерин = 1:3), (изопропанол:глицерин = 1:9) при 293,15К

Из рис. 3,4 видно, что изотермы адсорбции достигают максимума около 0.15 молярных долей добавляемого компонента, т.е. 0.85 молярных долей воды независимо от температуры. Дальнейшее увеличение содержания спиртов приводит к снижению изотерм адсорбции до нуля при достижении концентрации в интервале 0,4-0,6 молярных долей компонентов.

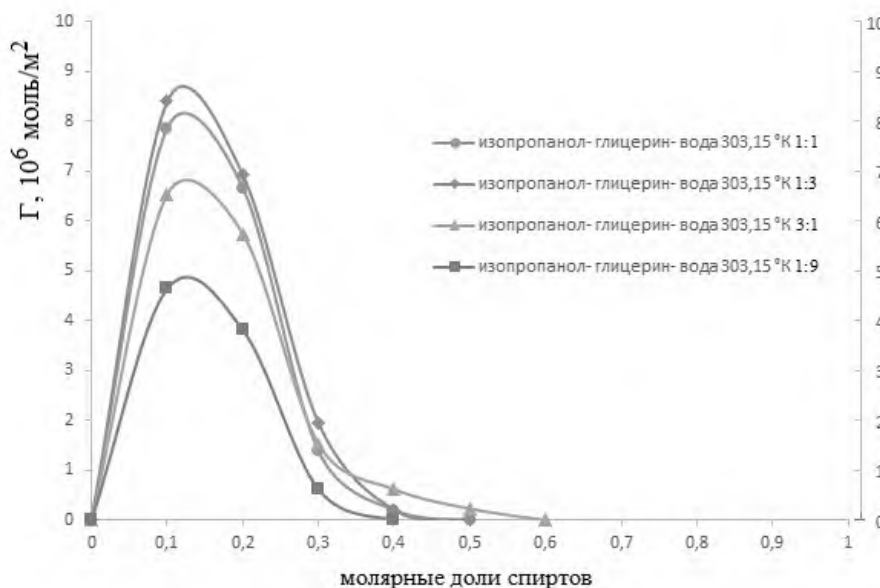


Рис.4. Концентрационная зависимость адсорбции в системе изопропанол-глицерин-вода (изопропанол:глицерин = 1:1), (изопропанол:глицерин = 3:1), (изопропанол:глицерин = 1:3), (изопропанол:глицерин = 1:9) при 303,15К

Таким образом, в изученных тройных системах органические вещества (изопропанол, глицерин) проявляют поверхностную активность по отношению к воде и, как следствие, адсорбируются положительно.

ВЫВОДЫ

Используя экспериментальные данные по тройным растворам, нами проведены расчеты суммарной адсорбции органических компонентов по формуле, полученной в работе [9]. Показано, что в изученных тройных растворах вода является инактивным компонентом. Добавки органических компонентов (изопропанол, глицерин) проявляют поверхностную активность к воде и, как следствие, адсорбируются положительно. Показано, что общим для всех изученных систем является то, что суммарные адсорбции компонентов по разрезам тройных систем близки по форме, т.е. проявляют близкую по величине поверхностную активность к воде, несмотря на имеющиеся различия в химическом строении органических компонентов (изопропанол – одноатомный, глицерин – трехатомный спирт).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дадашев, Р. Х. Установка по исследованию поверхностных свойств границы раздела фаз (DSA-100) / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З Элимханов // Вестник Академии наук ЧР. Грозный, 2011. №1 С. 13-17.
2. Andreas J.M. Boundary tension by pendant drops // The Journal of Physical Chemistry. 1938. V.42. № 8. P.1001-1019.
3. Адамсон А.В. Физическая химия поверхностей / А.В. Адамсон. Л.: Мир, 1979. 568 с.
4. Чугунов А.Д., Филатова Е.Г. Адсорбция нефтепродуктов модифицированными и активированными адсорбентами // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология – 2021. – Т. 11. – № 2. – С. 318-325.
5. Rafati AA, Bagheri A, Khanchi AR, et al. Application of the UNIFAC model for prediction of surface tension and thickness of the surface layer in the binary mixtures // J. Colloid Interface Sci. 2011. N.355. P 252–258.
6. Сумм Б. Д. Новые корреляции поверхностного натяжения с объемными свойствами жидкостей // Вестник московского университета. – 1999. – Т. 40. – № 6. – С. 400-405
7. Bagheri A, Fazli M, Bakhshaei M. Effect of temperature and composition on the surface tension and surface properties of binary mixtures containing DMSO and short chain alcohols // J. Chem Thermodyn. 2016.N.101 P 236–244.
8. Шевченко Т.В., Новикова Я.А., Санников Ю.Н., Бердова К.А. Способ изменения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ // Журнал Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2 (Ч. 26) – С. 5787-5790
9. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р. Х. Дадашев М.: Физматиздат, 2008. 278 с.

10. Бродова И.Г., Попель П.С. Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург, 2005, 369с.
11. Wohlfarth Ch. Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures. Supplement to IV/16. Springer. Berlin Heidelberg. New York. DOI: 10.1007/978-3-540-75508-1_48911.
12. Альтемиров М.А. Изучение поверхностных свойств тройных и боковых двойных растворов органических веществ // Вода: химия и экология. – 2023. – № 7. – С. 10-18. – DOI 10.58551/20728158_2023_7_10.
13. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцев, Е. А. Амелина – М.: Высшая школа, 2004. – 444 с.
14. Дадашев Р.Х. Измерение поверхностного натяжения методом висящей капли на тензиометре DSA-100 / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З Элимханов // Сборник Тр. КНИИ РАН. Грозный, 2012. № 5 С. 3-7.
15. Bagheri A. Prediction of surface tension and surface concentration of binary refrigerant system (R290/R600a) at various temperatures and pressures // Physics and Chemistry of Liquids 2016. N.54(6).P 1-13

REFERENCES

1. Dadashev, R. H. Installation for the study of surface properties of the interface (DSA-100) / R. H. Dadashev, R. S. Dzhambulatov, D. Z Elimkhanov // Bulletin of the Academy of Sciences of the Czech Republic. Grozny, 2011. №1 С. 13-17.
2. Andreas J.M. Boundary tension by pendant drops // The Journal of Physical Chemistry. 1938. V.42. № 8. P.1001-1019.
3. Adamson, A.V. Physical chemistry of surfaces / A.V. Adamson. L.: Mir, 1979. 568 с.
4. Chugunov, A.D.; Filatova, E.G. Adsorption of oil products by modified and activated adsorbents (in Russian) // Izvestiya vuzov. Applied chemistry and biotechnology - 2021. - Т. 11. - № 2. - С. 318-325.
5. Rafati AA, Bagheri A, Khanchi AR, et al. Application of the UNIFAC model for prediction of surface tension and thickness of the surface layer in the binary mixtures // J. Colloid Interface Sci. Colloid Interface Sci. 2011. N.355. P 252-258.
6. Summ B. D. New correlations of surface tension with volumetric properties of liquids // Bulletin of Moscow University. - 1999. - Т. 40. - № 6. - С. 400-405
7. Bagheri A, Fazli M, Bakhshaei M. Effect of temperature and composition on the surface tension and surface properties of binary mixtures containing DMSO and short chain alcohols // J. Chem Thermodyn. Chem Thermodyn. 2016.N.101 P 236-244.
8. Shevchenko T.V., Novikova Y.A., Sannikov Yu.N., Berdova K.A. Method of changing the surface tension of aqueous solutions of surfactants // Journal of Fundamental Research. - 2015. - NO. 2 (PART 26) - P. 5787-5790
9. Dadashev, R.H. Thermodynamics of surface phenomena / R.H. Dadashev, Moscow: Fizmatizdat, 2008. 278 с.
10. Brodova, I.G.; Popel, P.S. Melts as a basis of formation of structure and properties of aluminium alloys. Ekaterinburg, 2005, 369 pp.

11. Wohlfarth Ch. Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures. Supplement to IV/16. Springer. Berlin Heidelberg. New York. DOI: 10.1007/978-3-540-75508-1_48911.

12. Altemirov M.A. Study of surface properties of ternary and lateral double solutions of organic substances // Water: Chemistry and Ecology. - 2023. - № 7. - PP. 10-18. DOI 10.58551/20728158_2023_7_10.

13. Shchukin, E. D. Colloidal chemistry / E. D. Shchukin, A. V. Pertsev, E. A. Amelina - M.: Vysshaya shkola, 2004. - 444 с.

14. Dadashev R.H. Measurement of surface tension by the method of hanging drop on a DSA-100 tensiometer / R.H. Dadashev, R.S. Dzhambulatov, D.Z. Elimkhanov // Collection of Proc. of the KNII RAS. KNII RAS. Grozny, 2012. № 5 С. 3-7.

15. Bagheri A. Prediction of surface tension and surface concentration of binary refrigerant system (R290/R600a) at various temperatures and pressures // Physics and Chemistry of Liquids 2016. N.54(6).P 1-13