

БАРИЦЕНТРИЧЕН (ЦЕНТРОМАСОВ) МЕТОД И УСТРОЙСТВО ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СЕДИМЕНТАЦИОННАТА СТАБИЛНОСТ НА ТЕЧНИ ДИСПЕРСИИ

Кирил Коликов*, Димо Христозов**

*Пловдивски университет „П. Хилендарски“, Факултет по математика и информатика, 4003 Пловдив, България, e-mail: kolikov@uni-plovdiv.bg

**Университет по хранителни технологии, 4002 Пловдив, Стопански факултет, България, e-mail: dimohristozov@abv.bg

ABSTRACT

Described in the present paper is a barycentric (centre-of-mass) method and a corresponding device for assessment of the sedimentary stability of liquid dispersion by measuring the displacement of the mass centre in the dispersions under the conditions of homogeneous gravitation or centrifugal field. A particular barycentric device for measuring this displacement has been designed. Analytical formula to determine the sedimentary stability of liquid dispersions – emulsions and suspensions, has been proposed. The method and the device are characterized by simplicity and accessibility.

Keywords: liquid dispersions, sedimentary stability, barycentric (centre-of-mass) method, suspension, emulsion

1. Въведение

Всяка течна дисперсия (ТД) – суспензия и/или емулсия, се състои от дисперсна фаза и дисперсна среда. В дисперсната фаза може да има тежки частици – със средна обемна масова плътност, която е по-голяма от средната обемна масова плътност на дисперсната среда и/или леки частици – с плътност, по-малка от плътността на тази среда. В условията на гравитационно (земно) поле с интензитет \vec{g} , наречен още земно ускорение, тежките частици в ТД се преместват по посока на вектора \vec{g} , т.е. протича права седиментация – образува се седимент (утайка). Същевременно леките частици се преместват обратно на посоката на вектора \vec{g} , т.е. протича обратна седиментация – образува се изплавък. В суспензиите преобладават тежките частици, а в емулсиите – леките. Правата и обратната седиментация водят до разслояване на всяка хомогенизирана ТД. Това разслояване става за по-кратко време, т.е. по-бързо, когато ТД се постави в центрофугално поле, в което центрофугалното ускорение достига много по-големи стойности от земното ускорение $g = 9,8 \text{ m/s}^2$. За ТД, които запазват по-дълго време своето хомогенизирано състояние, при постоянни температура и външно налягане, се казва, че имат висока седиментационна стабилност S . За емулсии се използва названието емулсионна стабилност [2, 7].

От всички методи за оценка на седиментационната стабилност на ТД, най-достъпен и най-широко разпространен е визуалният метод [1, 3, 4, 6]. По този метод оценката за степента на разслояване на ТД в условията на гравитационно (земно) или в центрофугално поле, се извършва чрез измерване височините на разслоените части. Визуалният метод за оценка на седиментационната стабилност на ТД е лесно реализуем, но се прилага само, когато е възможно да се наблюдава ясна разделна граница между отделните слоеве в ТД, каквато граница не винаги се установява. Това определя ниската точност и ограниченото приложение на този метод.

От инструменталните методи за изследване на седиментационна стабилност на ТД най-широко приложение имат абсорбционните оптични методи – чрез измерване интензитета на преминалата светлина през ТД [8]. Тези методи се отличават с висока чувствителност и с големи възможности за автоматично регистриране. Но те изискват да има пропускане на оптичното лъчение през изследваната ТД, като резултатите зависят и от цвета

на ТД. За осигуряване на необходимото светлинно пропускане на ТД често пъти се извършва разреждане на взетата проба от ТД – чрез увеличаване на относителния дял на дисперсната среда (в повечето случаи вода). Но това разреждане изменя свойствата на изследваната ТД! Ще добавим още, че оптичните методи имат висока цена на апаратурната екипировка.

Ще опишем създадения от нас *барицентричен (центромасов) метод* [1, 3, 4], в който няма изисквания за прозрачност на изследваната ТД и не се пропуска лъчение с цел определяне на седиментационната стабилност на ТД.

2. Барицентричен (центромасов) метод

Важна физична характеристика на хомогенизираната ТД е хомогенното разпределение на дисперсната фаза по целия изследван обем на ТД. А това означава, същевременно, еднаква обемна масова плътност във всяка част от обема на ТД, която изпълва кюветата K . Оттук следва, че *центърът на масите* (ЦМ) на хомогенизираната ТД, която изпълва K , съвпада с геометричния център C_0 на празната K (Фиг. 1).

Нека K е осевосиметрична кювета – цилиндрична, призматична или друга, изпълнена с ТД. По центромасовия метод, за количествена оценка на седиментационната стабилност на ТД, се измерва преместването на центъра на масите (центъра на тежестта) на ТД (наричан още барицентър), при нейното разслояване в условията на земно гравитационно или в центрофугално поле [1, 2, 3]. При измерването не се изисква ясно видима разделна граница между слоевете и светлинна пропускливост на изследвания продукт.

По центромасовия (барицентричния) метод се използва права кювета K , например цилиндрична, направена от хомогенен материал, с еднаква дебелина на стените. За измерване K се изпълва изцяло с хомогенизирана ТД и се поставя в условията на хомогенно гравитационно (земно) или центрофугално поле, при постоянни температура и външно налягане. В началния момент време $t=0$ мястото на ЦМ на изследваната ТД е в геометричния център C_0 на K (Фиг. 1).

При тези условия тежките частици от дисперсната фаза на ТД потъват надолу – по посока на \vec{g} . Очевидно, тази права седиментация води до преместване на ЦМ на ТД в K по оста на симетрия η надолу – към дъното на K .

Леките частици от дисперсната фаза на ТД изплават нагоре и тяхното място се заема от дисперсната среда. Тъй като тази среда има по-голяма обемна масова плътност от тази величина за леките частици, то и при изплаване – обратна седиментация, ЦМ на ТД, която изпълва K , се премества също към дъното на K пак по η .

Така, след определен интервал време $t > 0$ общият ЦМ на пълната кювета K е в някоя точка C_t , която лежи на оста η и има хоризонтално ниво винаги под точката C_0 – в долната половина на K (Фиг. 1).

Преместването $q_t = C_0C_t$ на ЦМ на изследваната ТД в K характеризира седиментационното поведение на всички частици. Величината q_t е основният параметър, чрез който се получава формулата за определяне на *седиментационната стабилност* S_t по центромасовия (барицентричния) метод.

Седиментационните скорости на частиците от дисперсната фаза на изследваната ТД са най-информативната характеристика за седиментационната \square стабилност, в условията на хомогенно гравитационно или центрофугално поле. Една ТД е с идеална седиментационна стабилност, когато тези скорости са равни на нула. Но скоростите на седиментиращите частици са различни, ако ТД не е монодисперсна. Освен това, броят на частиците е огромен и прякото измерване на техните скорости практически е невъзможно. Чрез центромасовия

метод тези трудности се преодоляват като експериментално се определя средната скорост $v_t = \frac{q_t}{t}$, с която се премества ЦМ на изследваната ТД в K .

Нека $n = \frac{m_f}{M}$ е фазовата част на ТД, където m_f е масата на дисперсната фаза, а M е масата на ТД, която изпълва измерителната кювета K . Тогава, при един и същ вид ТД големината на преместването q_t на ЦМ за време t зависи от количеството фаза в ТД, като q_t нараства с увеличаване на фазовата част n . Следователно, средната скорост на преместване на ЦМ на ТД трябва да се изчислява за единица фазова част, т.е. да се определя $\bar{v}_t = \frac{v_t}{n} = \frac{M}{m_f} \frac{q_t}{t}$. По-малката \bar{v}_t означава по-слабо разслояване на ТД и в случай, например на емулсия, означава по-малко разрушаване (по-малка деемулсификация), или по-голяма стабилност на тази емулсия. Следователно, седиментационната стабилност S_t е пропорционална на $\frac{1}{\bar{v}_t}$ и може да се представи във вида

$$S_t = k \frac{1}{\bar{v}_t} = k \frac{m_f}{M} \frac{t}{q_t}, \quad (1)$$

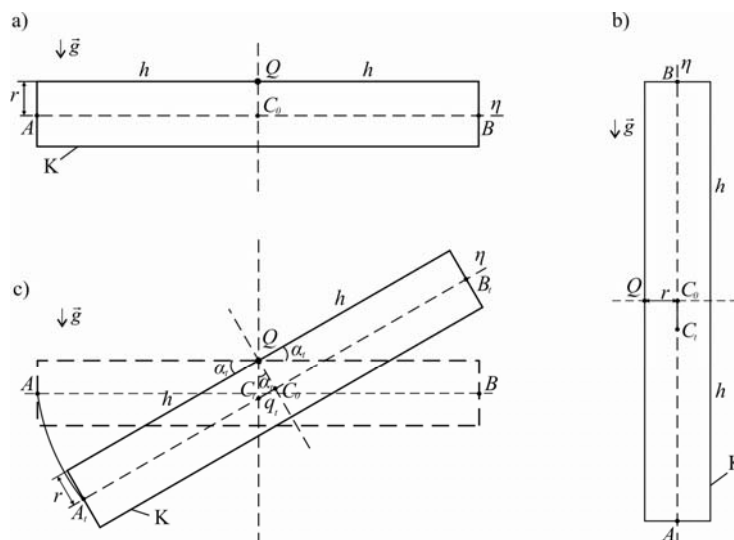
където k е коефициент на пропорционалност. Ако приемем $k = 1$, то за седиментационната стабилност получаваме формулата

$$S_t = \frac{m_f}{M} \frac{t}{q_t}. \quad (2)$$

От (2) е ясно, че S_t се измерва в единици $\frac{s}{m}$ (секунда върху метър).

От две различни ТД, при еднакви условия: фазова част, температура, външно налягане и време в хомогенно поле (гравитационно или центрофугално), по-голяма седиментационна стабилност има тази ТД, за която се получава по-голяма стойност за S_t , по формула (2).

Начинът, по който се определя преместването $q_t = C_0 C_t$ на ЦМ на изследвана ТД, изпълваща кюветата K , схематично е изобразен на Фиг. 1, с три положения на измерителната кювета K : а) хоризонтално, б) вертикално, в) наклонено. K е осевосиметричен съд, в случая приемаме, че е кювета с формата на прав кръгов цилиндър.



Фиг. 1. Осеве сечения на пълната права цилиндрична кювета K

В началния момент време $t = 0$ ТД (емулсията) с маса M , която изпълва кюветата, е в хомогенизирано състояние и тогава нейният ЦМ съвпада с геометричния център C_0 на кюветата на K (Фиг. 1a). След това, за интервал време $t > 0$, изпълнената с емулсия кювета се поставя или изправена (Фиг. 1b) в хомогенно гравитационно, или в центрофугално поле, при постоянна температура и външно налягане. При настъпилото разслояване (деемулсификация) ЦМ на емулсията, за това време t , се премества на разстояние $q_t = C_0C_t$ – по осевата линия η на K (Фиг. 1b,c).

- Хоризонтално положение, в началния момент време $t = 0$, на пълната с хомогенизирана емулсия кюветата K , с точка Q на окачване точно над геометричния център C_0 на кюветата, в условията на гравитационно (земно) поле.
- Вертикално положение на кюветата K , поставена с ос на симетрия $\eta \parallel \vec{g}$ като C_t е центърът на масите на кюветата с течната дисперсия след интервал време $t > 0$.
- Наклонено положение на кюветата K , окачена в точката Q в момента време $t > 0$ като за сравнение, с пунктир е изобразено хоризонталното положение на тази кювета в момента $t = 0$.

Нека AB е височината на цилиндъра (по оста h). Означаваме $h = C_0A = C_0B$. Ако $r = QC_0$, то от правоъгълния триъгълник QC_0C_t на Фиг. 1c следва, че $\frac{q_t}{r} = tg\alpha_t$, където ъгълът α_t е между правата $QC_0 \perp \eta$ и правата $QC_t \parallel \vec{g}$. Този ъгъл се явява поради завъртането на точката A до точката A_t . Тогава, формулата за определяне на преместването q_t на центъра на масите в момента $t > 0$, има вида

$$q_t = r tg\alpha_t. \quad (3)$$

Образуваната линия AA_t на преместване на точката A за времето t , е дъга $\overset{\frown}{AA_t}$ с радиус $h = C_0A$, т.е. $\overset{\frown}{AA_t} = a \cdot h$. При малки ъгли дъгата $\overset{\frown}{AA_t}$ може с приближение да се апроксимира с хордата AA_t . Тогава, ъгълът α_t в радиани (rad) се определя от равенството $\alpha_t = \frac{AA_t}{h}$. След това от (2) се получава големината на S_t .

Съгласно теорията на грешките, за максималната относителна грешка [3] на седиментационната стабилност S_t се получава формулата [4]

$$\frac{\Delta S_t}{S_t} = \frac{|\Delta m_f|}{m_f} + \frac{|\Delta M|}{M} + \frac{|\Delta t|}{t} + \frac{|\Delta r|}{r} + \frac{AA_t}{h \sin \alpha_t \cos \alpha_t} \left(\frac{|\Delta(AA_t)|}{AA_t} + \frac{|\Delta h|}{h} \right), \quad (4)$$

където $\frac{|\Delta m_f|}{m_f}$, $\frac{|\Delta M|}{M}$, $\frac{|\Delta t|}{t}$, $\frac{|\Delta r|}{r}$, $\frac{|\Delta(AA_t)|}{AA_t}$ и $\frac{|\Delta h|}{h}$ са максималните относителни грешки, съответно, на величините m_f , M , t , r , AA_t и h ; а $|\Delta S_t|$, $|\Delta m_f|$, $|\Delta M|$, $|\Delta t|$, $|\Delta r|$, $|\Delta(AA_t)|$ и $|\Delta h|$ са максималните абсолютни грешки на величините S_t , m_f , M , t , r , AA_t и h .

Получените по-горе зависимости се използват за изучаване на разслояването в ТД, както в условията на хомогенно гравитационно (земно) поле, така и в хомогенно центрофугално поле.

3. Заключение

Описаният барицентричен (центромасов) метод не изисква прозрачност на изследваната ТД, не се използва и лъчение през ТД. Чрез измерването на преместването q , на ЦМ се отчита седиментационното поведение на всички частици в ТД. Изработването на измерителната кювета K и нейното окачване с цел измерване, се реализират просто, достъпно и евтино. В случай, че за изследваната ТД се получи ясна разделна граница между слоевете, тогава могат да се правят паралелни измервания, както по предложения от нас метод, така и по визуалния метод.

Признателност

Резултатите от настоящите изследвания се публикуват с финансовата подкрепа на Фонд „Научни изследвания” към МОМН по договор № ДТК 02/35.

Литература

1. Коликов К., Д. Христозов, Г. Кръстев[†], Р. Колева. 2011. Еднопосочно преместване на центъра на масите при седиментация и приложение на този ефект, Научни трудове на СУБ – Пловдив, С. Б, Естествени и хуманитарни науки, 13, 246-255.
2. Chanamai R., D. McClements. 2001. Depletion Flocculation of Beverage Emulsions by Gum Arabic and Modified Starch, *Journal of Food Science* 66, 3, 457-463.
3. Christozov D. D. 1998. Evaluation of the Effect of Centrifugation using a barycentric method, *Z. Lebensm Unters Forsch A* 206, 303-304.
4. Dakova D, D. Christozov, M. Beleva. 2002. Barycentric method of determining the Physical parameters of a single-phase particle in liquid disperse systems, *Journale of Colloid and Interface Science* 256, 447-479.
5. Kolikov K., G. Krastev[†], Y. Epitropov, D. Hristozov. 2010. Analytically determining of the absolute inaccuracy (error) of indirectly measurable variable and dimensionless scale characterising the quality of the experiment, *Chemometr Intell Lab*, 102, 15-19.
6. Krystev, G., D. Khristozov. 1994. Method and apparatus for Determination of Sedimentation Stability and Sedimentation Anisotropy Angle, *Kolloidnyi Zhurnal*, 56, 5, 661-667.
7. Macedo J., L. Fernandes, F. Formiga, M. Reis, T. Junior, L. Soares, E. Egito. 2006. Microemultocrit Technique: A valuable Tool for determination of Criticle HLB Value of emulsion, *AAPS PharmSciTech* 7 (1), 21, E1-E7.
8. Quintana M., A. Califano, N. Zaritzky. 2002. Microstructure and stability of Non-Protein Stabilized Oil-in-Water Food Emulsions Measured by Optical Methods, *Journal of Food Science* 67, 3, 1130-1135.