

МОДЕЛ НА ПЛЪТНА ОПАКОВКА ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ ОСНОВНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА КОМПОНЕНТИТЕ НА ТЕЧНИ ДИСПЕРСИИ

Кирил Коликов^{*}, Радка Колева^{*}, Димо Христов^{**}, Георги Кръстев[†]

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

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

ABSTRACT

In this paper we describe a model of densely packed disperse particles of liquid dispersion. Based on this model we calculate the volume and the mass of the sediment and the floatage. We also describe an algebraic method for determining the volumetric mass densities of ultimate sediment and ultimate floatage, as well as the free dispersion medium in liquid dispersions. By using the obtained densities, one can also determine the masses of the various components and the density of the dispersion phase in the studied liquid dispersion. Moreover, for the first time we introduce a dimensionless scale for numerical characterization and prediction of the sedimentary stability of liquid dispersions in straight and/or reverse sedimentation.

Keywords: *Liquid dispersion, sedimentation, volumetric mass density, sedimentary stability.*

1. Въведение

Обемната масова плътност е важна величина, която участва в определянето на качеството на течни дисперсии. [1, 2]

В настоящата статия определяме *обема и масата* на седимента и на изплавъка в ТД. Предлагаме и един прост алгебричен метод за определяне, при дадени температура и външно налягане, на *средната обемна масова плътност* на компонентите на ТД – на пределния седимент и на пределния изплавък, както и на дисперсната среда, без използване на пикнометри [3] или плътнометри [4]. Чрез намерените плътности се определят и масите на компонентите, както и обемната масова плътност на дисперсната фаза в изследваната ТД.

Въз основа на плътностите на компонентите ние дефинираме за пръв път и *безразмерна скала* – числова характеристика, за окачествяване и оттам за прогнозиране на седиментационната стабилност на ТД. С това се избягват недостатъците на визуалния метод и на оптичните методи.

Всички тези резултати се получават без сложни методи и устройства. Използват се прави призматични или цилиндрични прозрачни кювети, в които се налива хомогенизираната ТД. Пълните кювети се оставят под действието на хомогенно гравитационно или центрофугално поле, при постоянни температура и външно налягане. Предполагаме, че размерът на кюветата е достатъчно голям, за да се избегне пристенният ефект.

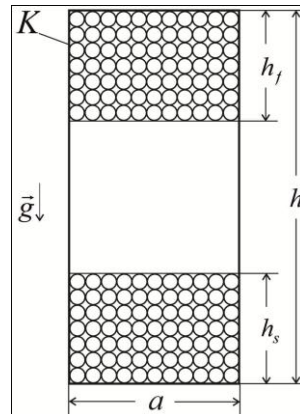
2. Модел на плътна опаковка на частиците от дисперсната фаза на течна дисперсия

След пълна фазова сепарация разпределението на частиците от дисперсната фаза, приети като сферични и допиращи се до съседните им частици, ще наричаме *модел на плътна опаковка*.

На Фиг. 1 е представено вертикално осево сечение на права кювета K , която приемаме, че е с квадратни основи.

Приемаме, че в началния момент време в кюветата е налята хомогенизирана ТД и че тя е поставена в условията на статично хомогенно гравитационно или центрофугално поле, при постоянна температура и външно налягане. В случая на центрофугално поле, поради

относително малките размери на K , спрямо тези на една центрофуга, може да се счита, че центрофугалното поле в K практически е хомогенно.



Фиг. 1. Вертикално осево сечение на права квадратна призматична кювета с разделени компоненти на течната дисперсия

След пълна фазова сепарация на ТД се образува рязка макроскопически плоска граница между компонентите на дисперсната фаза, с отделената от нея дисперсна среда в K .

В предлагания от нас модел на плътна опаковка на частиците от дисперсната фаза се приема, че формата им се отличава слабо от сферичната, което за повечето ТД се изпълнява удовлетворително [2]. Освен това, вследствие хомогенизирането на ТД и условията, при които протича седиментацията, може да се приеме и хомогенно разпределение по хоризонтали на частиците в пределните седимент и изплавък.

След пределното разделяне, част от дисперсна среда се разполага между частиците от дисперсната фаза в седимента и изплавъка. Тази дисперсна среда (в повечето случаи вода) се нарича *свързана (несвободна)*. Дисперсната среда, отделена извън седимента и изплавъка, се нарича *несвързана (свободна)*.

Нека квадратът на основата на K е с дължина на вътрешната страна a и височината на ТД в K е h . Означаваме с h_s височината на пределния седимент, а с h_f – височината на пределния изплавък (Фиг. 1).

Ще намерим броя на частиците от дисперсната фаза. Предполагаме, че в пределен седимент (изплавък) в плътна опаковка на дължината a се нанасят i на брой диаметри $d = d_s$ ($d = d_f$) на дисперсните частици и че всяка от тези частици е със среден стоксов радиус $r = r_s$ ($r = r_f$). Предполагаме още, че на височина $l = h_s$ ($l = h_f$) се нанасят j на брой такива диаметри $d = 2r$. Тогава броят на частиците в седимента (изплавъка) е $n = i^2 j$. Освен това

$$a = id; \quad h = jd. \quad (1)$$

3. Обем и маса на седимента и изплавъка в течна дисперсия

От (1) за обема $V = V_s$ ($V = V_f$) на пълния пределен седимент (изплавък) в K , получаваме $V = a^2 h = i^2 j d^3 = i^2 j d^3$.

От друга страна, $V = V' + V''$, където V' е *обемът на дисперсната фаза* в този седимент (изплавък), а V'' е *обемът на свързаната дисперсна среда* в седимента (изплавъка). Понататък за частиците с радиуси r имаме $V' = \frac{4}{3} \pi r^3 i^2 j = \frac{\pi}{6} i^2 j d^3$.

Следователно, $V'' = V - V' = i^2 j d^3 - \frac{\pi}{6} i^2 j d^3 = i^2 j \left(1 - \frac{\pi}{6}\right) d^3$. От получените изрази за V , V' и V''

намираме, че $\frac{V'}{V} = \frac{\frac{\pi}{6} i^2 j d^3}{i^2 j d^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0,5236$ и $\frac{V''}{V} = \frac{i^2 j \left(1 - \frac{\pi}{6}\right) d^3}{i^2 j d^3} = 1 - \frac{\pi}{6} \approx 0,4764$. Тогава,

$$V' = \frac{\pi}{6} V \approx 0,5236 a^2 h \text{ и } V'' = \left(1 - \frac{\pi}{6}\right) V \approx 0,4764 a^2 h. \quad (2)$$

От равенствата (2) следва, че $V' \approx 1,1V''$, т.е. обемът V' на дисперсната фаза в пределния седимент (изплавък) теоретично, с точност до 0,1, е еднакъв с обема V'' на свързаната дисперсна среда. Така можем да предположим, че $V' \approx V''$. Това е обусловено и практически, поради непълното уплътняване на частиците на дисперсната фаза в седимента (изплавъка), както и на влизането на течност в самите частици. В такъв случай, при приетия от нас модел *плътна опаковка*, може да се приеме на практика, че $V' \approx V'' = 0,5V$.

Да отбележим, че изчисленията, направени в [5] показват, че обемът V' на дисперсната фаза е 74,04% от обема на седимента, а обемът V'' на свързаната дисперсна среда в седимента е 25,96%.

Нека $\rho' = \rho_s$ ($\rho' = \rho_f$) е средната обемна масова плътност на частиците от дисперсната фаза в пределния седимент (изплавък). Освен това, нека ρ'' е средната плътност на дисперсната среда (свързана или несвързана) в ТД. Тогава с помощта на формули (2), за масите m' и m'' , съответно на дисперсната фаза и на свързаната дисперсна среда в пределния седимент или изплавък в K , получаваме

$$m' = V' \rho' \approx 0,5 a^2 h \rho' \text{ и } m'' = V'' \rho'' \approx 0,5 a^2 h \rho''. \quad (3)$$

В (3), ако $\rho' = \rho_s$, то $\rho' > \rho''$, а ако $\rho' = \rho_f$, то $\rho' < \rho''$.

4. Алгебричен метод за определяне средните плътности на компонентите на течна дисперсия

Плътностите на пределните седимент и изплавък, както и на свободната дисперсна среда, могат да се определят с помощта на широко разпространените *пикнометри* [3]. За тази цел, тези три компонента на ТД трябва механично да се разделят. Измерване на тези плътности може да се прави и безконтактно, като се използват, например, *ултразвукови плътнометри* [4]. Тези устройства, обаче, имат доста сложна и скъпа екипировка.

Ние предлагаме *алгебричен метод*, при който измерванията са опростени значително. Изисква се, отначало, да се измерят масите на ТД, които са с еднакви, но взети в различни пропорции дисперсна среда и дисперсна фаза. След това ТД се поставят в съответните кювети при постоянни температура и външно налягане. След формиране на пределните седимент и изплавък и на свободната дисперсна среда между тях, в условията на гравитационно или центрофугално поле, се извършват елементарни линейни измервания на геометричните размери на разделните части в кюветите с ТД. За получаване на плътностите и масите на компонентите се извършват прости алгебрични операции.

Тъй като не е необходимо да се изброяват частиците в пределните седимент и изплавък, то в случая можем да използваме прави цилиндрични кювети. Нека K_i , ($i=1,2,3$) са такива кювети, които за удобство приемаме, че са еднакви, с радиуси на основите равни на R . В трите кювети е налята ТД с еднакви компоненти на дисперсната среда и дисперсната фаза, взети в различни пропорции.

Приемаме, че в началния момент време $t=0$ изследваната ТД е в хомогенизирано състояние. При това кюветите са поставени при определена постоянна температура и външно налягане.

В условията на гравитационно или центрофугално поле идва момент време $t > 0$, когато в ТД на K_i ($i=1,2,3$) възниква състояние на пределен седимент и изплавък с постоянни височини на обемите им. Така за време t се е осъществила пълна фазова сепарация.

Възможни са случаи на ТД, когато се образуват свободна дисперсна среда и само пределен седимент или само пределен изплавък. Възможни са и по-сложни случаи, когато се образуват повече от един седимент и/или повече от един изплавък.

Стойностите на средната плътност на веществото в пределния седимент ρ_s , на средната

плътност на веществото в пределния изплавък ρ_f и на плътността на дисперсната среда $\rho = \rho''$ в кюветите K_i ($i=1,2,3$) са едни и същи.

Характеристики на пределните седимент и изплавък са стойностите на височините $h_{s,i}$, $h_{f,i}$ ($i=1,2,3$) в K_i , които са постоянни след даден момент време t . С h_i ($i=1,2,3$) означаваме височините на свободната дисперсна среда, а с $m_{s,i}$, $m_{f,i}$, m_i ($i=1,2,3$) означаваме масите на пределните седимент и изплавък и на свободната дисперсна среда на ТД в цилиндричните кювети K_i . Тогава можем да запишем:

$$m_{s,i} = \pi R^2 h_{s,i} \rho_s, \quad m_{f,i} = \pi R^2 h_{f,i} \rho_f, \quad m_i = \pi R^2 h_i \rho \quad (i=1,2,3), \quad (4)$$

където R е радиусът на вътрешните основи на кюветите. С M_i ($i=1,2,3$) означаваме общите (тоталните) маси на ТД, които изпълват K_i . Тези маси считаме за известни (измерени). От закона за запазване на масите получаваме следната система от три линейни уравнения

$$m_{s,i} + m_{f,i} + m_{0,i} = M_i, \quad i=1,2,3. \quad (5)$$

Ако $H_i = h_{s,i} + h_i + h_{f,i}$, а $\bar{\rho}_i$ е средната обемна масова плътност на ТД в V_i , то известно е числото $k_i = \frac{M_i}{\pi R^2} = H_i \bar{\rho}_i$, ($i=1,2,3$). Тогава, от (4) и (5) следва системата

$$h_{s,i} \rho_s + h_{f,i} \rho_f + h_i \rho = k_i, \quad i=1,2,3. \quad (6)$$

Чрез решаване на (6), се определят трите плътности – на пределния седимент, на пределния изплавък и на дисперсната среда:

$$\rho_s = \frac{D_1}{D}, \quad \rho_f = \frac{D_2}{D}, \quad \rho = \frac{D_3}{D}, \quad (7)$$

където D, D_1, D_2, D_3 са детерминанти от трети ред.

Тъй като пропорциите на компонентите в ТД са различни, то уравненията в системата (5) не са еквивалентни и системата (6) е определена.

В случая, когато изследваната ТД има седименти и изплавъци, състоящи се от няколко компоненти, то система (5) приема вида $\sum_{i=0}^p m_{s_i,q} + \sum_{j=0}^l m_{f_j,q} + m_q = M_q$, $q=1,2,\dots,n$, където $n = p+l+1$.

5. Скала за характеризирание на седиментационната стабилност

Съществуват различни методи за оценка на седиментационната стабилност S на ТД.

Един от най-често използваните е *визуалният метод* [6, 7]. От *инструменталните методи* най-широко приложение за изследване на седиментационна стабилност имат абсорбционните оптични методи – чрез измерване на интензитета на преминалата светлина през ТД [8, 9].

По предложения от нас метод оценката на S се извършва чрез плътностите на компонентите на ТД и не се налага нито измерване на времето, нито се изисква оптична пропускливост на ТД. Освен това ние въвеждаме *скала за характеризирание на седиментационната стабилност S* !

Нека една частица от дисперсната фаза с обем V и плътност ρ_p , се намира в условията на гравитационно поле, в дисперсна среда с плътност ρ . Тогава големината на равнодействащата сила на нейното тегло и на Архимедовата сила е

$$F = Vg(\rho_p - \rho), \quad (9)$$

където g е земното ускорение. (В равенство (9) пренебрегваме силата на триене, която е много малка за малки скорости на частицата.)

Следователно, ако частицата е тежка, т.е. $\rho_p > \rho \Leftrightarrow \frac{\rho}{\rho_p} < 1$, то $F > 0$ и протича права

седиментация (утаяване). А, ако частицата е лека, т.е. $\rho_p < \rho \Leftrightarrow \frac{\rho_p}{\rho} < 1$, то $F < 0$ и протича обратна седиментация (изплаване).

Затова ние предлагаме оценяването на седиментационна стабилност S да се извършва чрез следните безразмерни физични величини: $I_s = \frac{\rho}{\rho_s}$, $I_f = \frac{\rho_f}{\rho}$ ($\rho_s, \rho \neq 0$) и оттам чрез величината

$$I = \max(I_s, I_f) = \max\left(\frac{\rho}{\rho_s}, \frac{\rho_f}{\rho}\right). \quad (10)$$

Числото I избираме за *индекс на седиментационната стабилност* в една безразмерна скала за характеризирание на S . Тъй като $0 < I_s, I_f \leq 1$, то $0 < I \leq 1$, т.е. скалата е интервалът $(0, 1]$.

6. Заключение

Чрез въведения от нас модел на плътна опаковка на частиците от дисперсната фаза на изследваната течна дисперсия, се намират с нов подход обеми и маси на седиментиращите вещества в ТД. А чрез изведения от нас прост алгебричен метод може с повишена точност да се определят средните плътности и маси на пределните седимент и изплавък, на дисперсната среда и на дисперсната фаза в течната дисперсия.

Въведеният от нас индекс I в безразмерна скала за характеризирание на седиментационната стабилност S , много просто може да се оцени S на една ТД при права и/или обратна седиментация, чрез плътностите ρ_s, ρ_f и ρ . Индексът $I \in (0, 1]$ дава възможност не само да се оценява и прогнозира седиментационна стабилност, но и да се сравняват различни ТД по седиментационна стабилност. При това изследванията с различни ТД трябва да се извършват при еднакви температура и външно налягане.

Признателност

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

References

1. Dakova D., D. Christozov, M. Beleva, 2002. Barycentric Method of Determining the Physical Parameters of a Single-Phase Particle in Liquid Disperse Systems, Journal of Colloid and Interface Science 256, 477-479
2. Ходаков, Г. С., Ю. П. Юдкин, 1981. Седиментационный анализ высокодисперсных систем. Москва, Химия, 32, 97
3. Westwood B. M., V. N. Kabadi, 2003. A novel pycnometer for density measurements of liquids at elevated temperatures. The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 35, Issue 12, 1965-1974
4. Püttmer A., R. Lucklum, B. Henning, P., 1998. Hauptmann, Improved ultrasonic density sensor with reduced diffraction influence. Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 67, Issues 1-3, 8-12
5. T. C. Hales, 1998. Nature 395, 435
6. Ly M. H., M. Aguedo, S. Goudot, M.L. Le, P. Cayot, J.A. Teixeira, T.M. Le, J.-M. Belin, Y. Wache, 2008. Interactions between bacterial surfaces and milk proteins, impact on food emulsions stability, Food Hydrocolloids, 22, 742-751
7. Macedo, J. P. F., L. L. Fernandes, F. R. Formiga, M. F. Reis, T. N. Junior, L. A. L. Soares, E.S. T. Egido, 2006. Micro-emultocrit Technique: A Valuable Tool for determination of Criticle HLB Value of emulsion, AAPS PharmSciTech, 7(1): E1-E7

8. Corredig M., M. Alexander, 2008. Food emulsions studied by DWS: recent advances, *Trends in Food Science & Technology*, 19, 67-75
9. Quintana J. M., A. Califano, N. Zaritzky, 2002. Microstructure and Stability of Non-Protein Stabilized Oil-in-Water Food Emulsions Measured by Optical Methods, *Food Engineering and Physical Properties*, 67 (3): 1130-1135