

УДК 532.6

Экспериментальное исследование поверхностного натяжения раствора этан-метан в интервале температур 213–283 К*

В.Н. Андбаева, М.Н. Хотиненкова

Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: andbaeva@mail.ru

Дифференциальным вариантом метода капиллярного поднятия измерена капиллярная постоянная и определено поверхностное натяжение раствора этан-метан при «высоких» температурах. Измерения проведены по изотермам в интервале температур 213,15 ÷ 283,15 К при давлениях до 4 МПа. Показано уменьшение поверхностного натяжения этана с увеличением давления и концентрации метана в растворе. Экспериментальные данные сравниваются с результатами расчетов поверхностного натяжения по теории Роулинсона. Рассчитана адсорбция метана в межфазном слое раствора.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, капиллярная постоянная, метод капиллярного поднятия, раствор этан-метан.

Введение

Увеличение концентрации одного из компонентов в растворе может вносить заметный вклад в термодинамическое поведение всей системы. При наличии границы раздела двух фаз растворенное вещество адсорбируется в межфазном слое, что приводит к изменению поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение определено для большого количества однокомпонентных веществ, бинарных систем [1–4]. В последние годы особое внимание уделяется исследованию свойств компонентов сжиженного природного газа (СПГ), который, в связи с неизбежным кризисом традиционных энергоносителей, таких как нефть и уголь, выступает альтернативным и наиболее перспективным источником энергии. В нашем институте проведен ряд опытов по определению поверхностного натяжения растворов компонентов природного газа [5, 6].

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования поверхностного натяжения компонентов СПГ (раствора этан-метан) при температурах 213 ÷ 283 К. Помимо практической потребности, связанной с использованием данного раствора в криогенной технике, знание поверхностного натяжения необходимо для описания кавитационных явлений и кинетики нуклеации криогенных растворов. Частота нуклеации сильно зависит от поверхностного натяжения [7, 8], поэтому теоретическое и экспериментальное определение поверхностного натяжения является актуальной научной задачей.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 10-08-96043-р_урал_а, 12-08-31261-мол_а), программы УрО РАН для молодых ученых и аспирантов (проект № 11-2-НП-223), Правительства Свердловской обл. и совместного проекта УрО и СО РАН (проект № 12-С-2-1001).

1. Эксперимент

Для определения поверхностного натяжения раствора этан-метан использовался дифференциальный вариант метода капиллярного поднятия. Измерения выполнялись на установке, подробно описанной в монографии [1]. Стеклянная ячейка содержала сборку из трех стеклянных капилляров различного внутреннего радиуса: $r_1 = 0,6393$ мм, $r_2 = 0,2297$ мм, $r_3 = 0,09607$ мм. Внутренние радиусы капилляров определялись калибровкой при помощи капелек ртути. Применение сборки из трех капилляров позволяло при каждом заданном значении температуры и концентрации получать два независимых значения капиллярной постоянной a^2 , что повышало надежность экспериментальных данных.

Измерительная ячейка с капиллярами помещалась в термостатирующий блок со сквозными окнами для визуальных наблюдений. Температура измерялась платиновым термометром сопротивления с погрешностью не более $\pm 0,02$ К. Блок с ячейкой монтировался в криостате с окнами для оптических наблюдений. В криостат заливался спирт, и охлаждение осуществлялось прокачкой охлажденного спирта из низкотемпературного термостата через медный змеевик.

Для приготовления смеси использовались газы высокой чистоты (C_2H_6 — 99,75 об. %, CH_4 — 99,97 об. %). Газовая смесь готовилась объемным методом в мерном сосуде. Концентрация смеси определялась по давлению насыщенных паров, которое измерялось в опыте с погрешностью $\pm 0,007$ МПа. После установления заданной температуры началась конденсация рабочей смеси заданного состава. После конденсации и гидравлической релаксации производились измерения. Установление равновесия контролировалось по прекращению перемещения мениска в ячейке и продолжалось от нескольких часов до суток. При заданном давлении измерения проводились не менее 8–12 раз. После этого в систему конденсировалась смесь нового состава, устанавливалось новое давление, и измерения повторялись. Для контроля установления равновесия измерения проводились не только при увеличении, но и при уменьшении давления. Периодически производилось перемешивание раствора. Для этого резко уменьшалось давление, что приводило к кипению жидкости, а следовательно, к ее перемешиванию. После перемешивания давление в системе восстанавливалось, и измерения продолжались.

Разность поднятия жидкости в капиллярах $\Delta h = h_i - h_j$ измеряли катетометром с погрешностью $\pm 0,02$ мм. Капиллярная постоянная рассчитывалась по формуле

$$a_{ij}^2 = \Delta h / (1/b_i - 1/b_j), \quad (1)$$

где b_i , b_j — радиусы кривизны вершин менисков в i -м и j -м капиллярах. Значения b_i , b_j определяли по данным о внутренних радиусах капилляров из уравнения Лэйна [9].

Поверхностное натяжение σ и капиллярная постоянная a^2 связаны соотношением

$$\sigma = (1/2)ga^2(\rho_L - \rho_V). \quad (2)$$

Здесь ρ_L , ρ_V — ортобарические плотности жидкой и паровой фаз раствора, g — ускорение свободного падения ($g = 9,8162$ м/с²). Концентрация метана в жидкой и паровой фазе раствора, а также ортобарические плотности определялись по экспериментальным данным о температуре и давлении фазового равновесия из уравнения состояния. В работе использовалось модифицированное уравнение состояния Леммона–Якобсена [10]. Модификация заключалась в замене уравнений состояния чистых веществ, приведенных в работе [10], на единые уравнения состояния этана и метана [11, 12]. В отличие от уравнений состояния для чистых веществ, используемых в [10], уравнения состояния, полученные в работах [11, 12], правильно описывают не только устойчивые, но и метастабильные состояния.

2. Результаты

Капиллярная постоянная раствора этан-метан измерена в интервале температур 213,15 ÷ 283,15 К по шести изотермам. Все измерения начинались от точки фазового равновесия этана при данной температуре и ограничивались давлением равным 4 МПа.

На рис. 1 представлена барическая зависимость капиллярной постоянной раствора этан-метан. Штриховой линией показана капиллярная постоянная чистого этана, взятая из работы [13]. Увеличение концентрации метана в растворе приводит к уменьшению капиллярной постоянной. Значения a^2 , соответствующие чистому этану, совпадают с данными работы [13] в пределах погрешности эксперимента, что свидетельствует о надежности полученных результатов.

Мы аппроксимировали концентрационную зависимость поверхностного натяжения уравнением в виде:

$$\sigma = \sigma_0 + A(T)x_L + B(T)x_L^2, \quad (3)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение чистого этана, x_L — концентрация метана в жидкой фазе раствора, $A(T)$ и $B(T)$ — функции температуры. Температурная зависимость $\sigma_0(T)$ взята из работы [1]:

$$\sigma_0 = \alpha t^\mu (1 + \beta t), \quad (4)$$

где $t = 1 - T/T_c$, $T_c = 305,33$ К — критическая температура этана, $\alpha = 60,57$ мН/м, $\beta = -0,245$, $\mu = 1,3$.

Для функций $A(T)$ и $B(T)$ получены следующие выражения:

$$\begin{aligned} A(T) &= 0,478597 - 0,006641 T + 1,635922 \cdot 10^{-5} T^2, \\ B(T) &= -0,013588 + 1,115972 \cdot 10^{-4} T - 2,15913 \cdot 10^{-7} T^2. \end{aligned} \quad (5)$$

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость поверхностного натяжения раствора этан-метан. Штриховой линией показаны значения поверхностного натяжения,

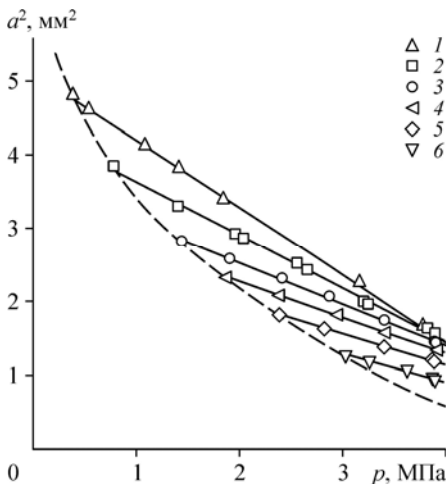


Рис. 1. Барическая зависимость капиллярной постоянной раствора этан-метан по изотермам:

$T = 213,15$ (1), $233,15$ (2), $253,15$ (3), $263,15$ (4), $273,15$ (5), $283,15$ (6) К. Штриховая линия — капиллярная постоянная чистого этана [13].

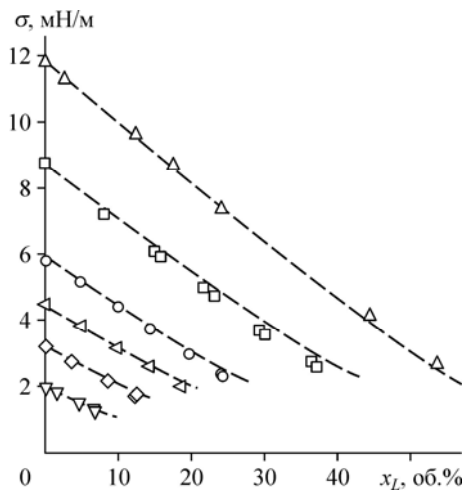


Рис. 2. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения по изотермам (обозначения см. на рис. 1).

Штриховая линия — расчет по уравнениям (3)–(5).

рассчитанные по уравнениям (3)–(5). Видно, что с ростом температуры и увеличением концентрации метана в жидкой фазе происходит уменьшение поверхностного натяжения. Максимальные отклонения экспериментальных данных от уравнений (3)–(5) наблюдаются на изотерме 233,15 К и достигают 11 %.

3. Обсуждение

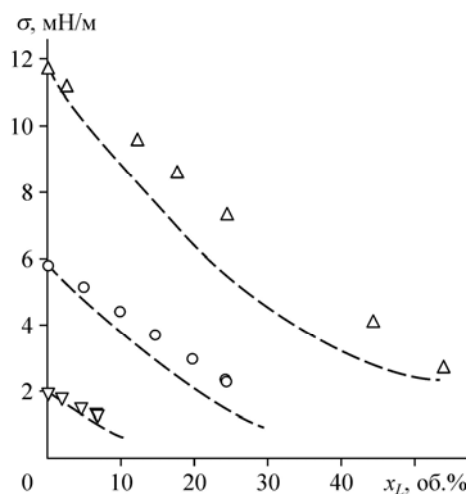
Роулинсон [14], проинтегрировав уравнение адсорбции Гиббса в предположении линейной зависимости между концентрацией и локальной плотностью в переходном слое жидкость–пар, получил уравнение, определяющее барическую зависимость поверхностного натяжения раствора. В приближении идеального раствора уравнение имеет вид

$$\frac{\sigma^{5/3} - \sigma_2^{5/3}}{\sigma_1^{5/3} - \sigma_2^{5/3}} = \frac{(p_1\rho_2 - p_2\rho_1)\ln(p/p_2) + (p - p_2)(\rho_1 - \rho_2)}{(p_1\rho_2 - p_2\rho_1)\ln(p_1/p_2) + (p_1 - p_2)(\rho_1 - \rho_2)}, \quad (6)$$

где p_i , ρ_i — давление и плотность чистых компонентов. Ввиду того, что все измерения проводились в области температур, которые являются закритическими для метана, давление и плотность метана принимались за критические значения [12]: $p_2 = 4,626$ МПа, $\rho_2 = 163,5$ кг/м³. Если $p_1 > p > p_2$, из (6) следует, что избыточное поверхностное натяжение $\Delta\sigma$ отрицательно. Результаты расчета зависимости поверхностного натяжения растворов этан-метан при температурах эксперимента показаны на рис. 3 штриховыми линиями. Формула (6) правильно передает асимметрию концентрационной зависимости только при значениях близких к критической концентрации метана в растворе и в интервале температур $0,917 \leq T/T_c < 1$.

Полученная нами зависимость поверхностного натяжения при «высоких» температурах позволила определить относительную адсорбцию низкокипящего компонента в поверхностном слое раствора. В приближении идеального раствора адсорбция низкокипящего компонента (метана) в межфазном слое определяется выражением

$$\Gamma = -\frac{x_L(1-x_L)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_L} \right)_T. \quad (7)$$

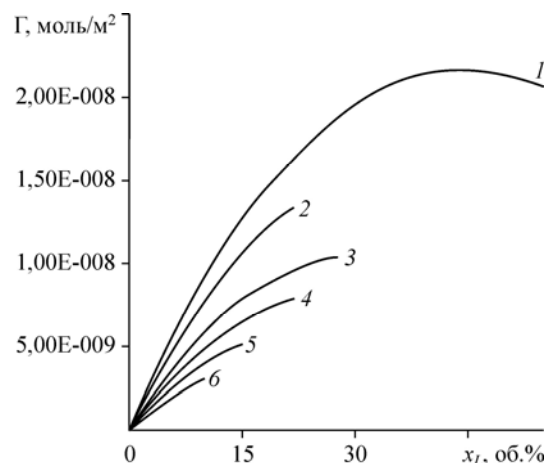


Здесь R — универсальная газовая постоянная. При концентрациях метана до 15 об. % можно говорить о линейности концентрационной зависимости адсорбции Γ (см. рис. 4). Подобные зависимости наблюдались нами ранее в газонасыщенных растворах аргон-

Рис. 3. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения по изотермам (обозначения см. на рис. 1).

Штриховые линии — расчет по теории Роулинсона [14], уравнение (6).

Рис. 4. Зависимость относительной адсорбции от концентрации метана по изотермам (обозначения см. на рис. 1).



гелий и аргон-неон [2], при концентрациях низкокипящего компонента до 4 об. %.

Заключение

Дифференциальным вариантом метода капиллярного поднятия измерена капиллярная постоянная и определено поверхностное натяжение раствора этан-метан при «высоких» температурах. Экспериментальные данные получены в интервале температур $213,15 \div 283,15$ К при давлениях до 4 МПа. Изотермическое увеличение давления (концентрации метана) приводит к уменьшению капиллярной постоянной и поверхностного натяжения. Изотермы поверхностного натяжения проявляют отрицательное отклонение от аддитивного закона. Полученное в статье уравнение позволит получить данные по поверхностному натяжению на других изотермах в исследованном интервале температур, а также дает возможность рассчитывать частоту нуклеации в указанном температурном интервале.

Список литературы

1. Байдаков В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. 374 с.
2. Каверин А.М., Андаева В.Н., Байдаков В.Г. Поверхностное натяжение на границе растворов гелий-аргон и неон-аргон в интервале температур 108–140 К // ЖФХ. 2006. Т. 80, № 3. С. 495–499.
3. Baidakov V.G., Kaverin A.M., Andbaeva V.N. The liquid-gas interface of oxygen-nitrogen solution: 1. Surface tension // Fluid Phase Equilibria. 2008. Vol. 270. P. 116–120.
4. Baidakov V.G., Kaverin A.M., Andbaeva V.N., Khotienkova M.N. Capillary constant of a xenon-helium solution // J. of Chemical & Engng Data. 2011. Vol. 56, No. 11. P. 4123–4125.
5. Baidakov V.G., Khotienkova M.N., Andbaeva V.N., Kaverin A.M. Capillary constant and surface tension of methane-nitrogen solutions: 1. Experiment // Fluid Phase Equilibria. 2011. Vol. 301. P. 67–72.
6. Baidakov V.G., Kaverin A.M., Khotienkova M.N., Andbaeva V.N. Surface tension of an ethane-nitrogen solution. 1. Experiment and thermodynamic analysis of the results // Fluid Phase Equilibria. 2012. Vol. 328. P. 13–20.
7. Байдаков В.Г., Каверин А.М., Скрипов В.П. Кинетика флуктуационного вскипания перегретого жидкого метана // Коллоидный журнал. 1980. Т. 42, No. 2. С. 314–317.
8. Байдаков В.Г., Каверин А.М., Сулла И.И. Достижимый перегрев жидкого этана // ТВТ. 1989. Т. 27, No. 2. С. 410–412.
9. Lane J.E. Correction terms for calculation surface tension from capillary rise // J. Coll. Interf. Sci. 1973. Vol. 42, No. 1. P. 145–149.
10. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. A general model for the thermodynamic properties of mixtures // Int. J. Thermophys. 1999. Vol. 20, No. 3. P. 825–835.
11. Термодинамические свойства этана: ГСССД. Серия монографий / Авт.: В.В. Сычев, А.А. Вассерман, В.А. Загорученко, А.Д. Козлов и др. М.: Изд-во стандартов, 1982. 304 с.
12. Термодинамические свойства метана: ГСССД. Серия монографий / Авт.: В.В. Сычев, А.А. Вассерман, В.А. Загорученко, А.Д. Козлов и др. М.: Издательство стандартов, 1979. 348 с.
13. Baidakov V.G., Sulla I.I. Surface tension of helium-oxygen and helium-ethane solutions // Int. J. Thermophys. 1995. Vol. 16, No. 4. P. 909–927.
14. Rowlinson J.S. The excess surface tensions of simple binary mixtures // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1988. Vol. 84. P. 4125–4135.

Статья поступила в редакцию 25 июля 2012 г.,
после переработки — 5 сентября 2012 г.