

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  $\sigma$  и капиллярная постоянная  $a^2$  связаны соотношением

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

Здесь  $\rho_L$ ,  $\rho_V$  — ортобарические плотности жидкой и паровой фаз раствора,  $g$  — ускорение свободного падения ( $g = 9,8162$  м/с<sup>2</sup>). 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  $\sigma_0$  — 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,

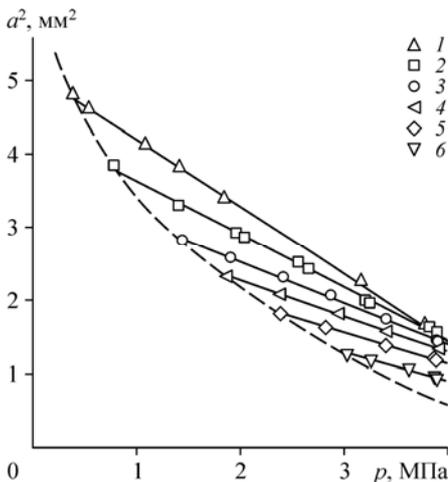


Рис. 1. Барическая зависимость капиллярной постоянной раствора этан-метан по изотермам:  
 $T = 213,15$  (1),  $233,15$  (2),  $253,15$  (3),  $263,15$  (4),  $273,15$  (5),  $283,15$  (6) К. Штриховая линия — капиллярная постоянная чистого этана [13].

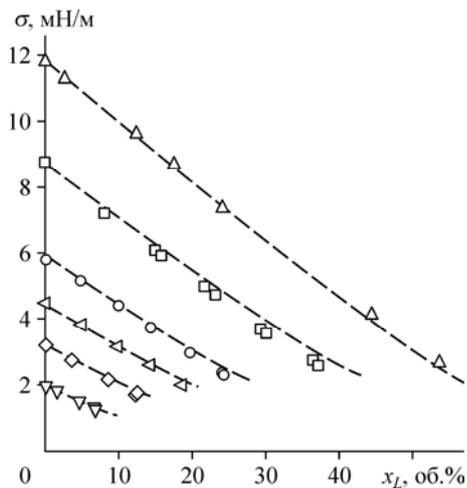


Рис. 2. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения по изотермам (обозначения см. на рис. 1).

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

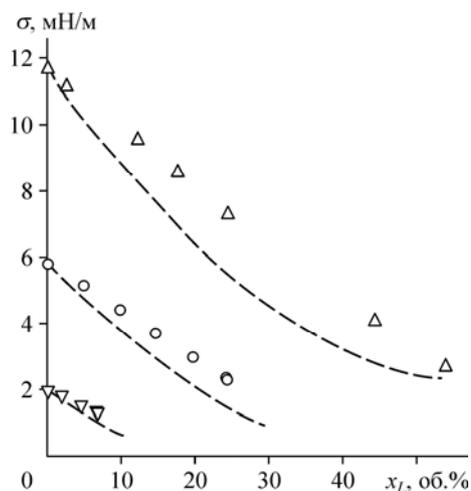
Роулинсон [14], проинтегрировав уравнение адсорбции Гиббса в предположении линейной зависимости между концентрацией и локальной плотностью в переходном слое жидкость–пар, получил уравнение, определяющее барическую зависимость поверхностного натяжения раствора. В приближении идеального раствора уравнение 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  $p_i$ ,  $\rho_i$  — 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/м<sup>3</sup>. 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

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

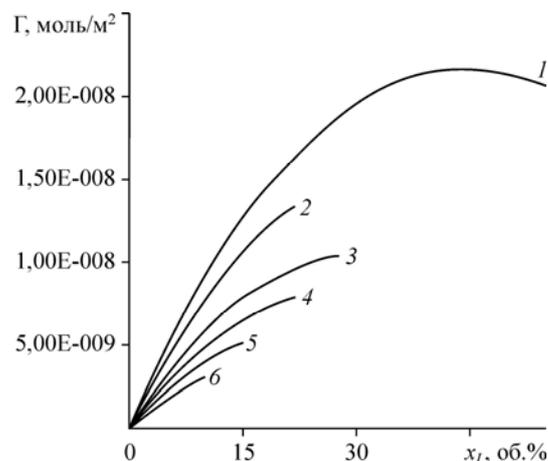


Здесь  $R$  — универсальная газовая постоянная. При концентрациях метана до 15 об. % можно говорить о линейности концентрационной зависимости адсорбции  $\Gamma$  (см. рис. 4). Подобные зависимости наблюдались нами ранее в газонасыщенных растворах аргон-

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.