

УДК 538.953

## ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ГЕЛИЯ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ И ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

© 2022 г. В. Н. Андбаева<sup>1</sup>\*, М. Н. Хотиенкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: andbaeva@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2021 г.

После доработки 11.10.2021 г.

Принята к публикации 22.10.2021 г.

Исследовано влияние гелия на теплофизические свойства алканов и инертных газов. Представлены новые данные по капиллярной постоянной растворов *n*-бутан–гелий и изобутан–гелий. Показано, что гелий может выступать как поверхностно-активное или инактивное вещество. Предложены уравнения, описывающие барические и концентрационные зависимости капиллярной постоянной и поверхностного натяжения.

DOI: 10.31857/S0367676522020041

### ВВЕДЕНИЕ

Поверхностное натяжение является важнейшей термодинамической характеристикой границы раздела жидкой и газовой фаз, которая наиболее доступна для измерения. На сегодняшний день поверхностное натяжение чистых веществ изучено достаточно хорошо [1]. Однако в природе и различных технологических процессах наиболее часто приходится иметь дело с растворами. Небольшое количество растворенного вещества может приводить к существенным изменениям поверхностного натяжения (как уменьшать его значение, так и увеличивать) [2, 3].

В работе исследуется влияние гелия на капиллярную постоянную  $a^2$  и поверхностное натяжение  $\sigma$  алканов (пропан ( $C_3H_8$ ), нормальный бутан (*n*- $C_4H_{10}$ ), изобутан (*i*- $C_4H_{10}$ )) и инертных газов (ксенон (Xe), аргон (Ar)). Растворимость гелия (He) при давлениях ниже критического давления растворителя не превышает 1–3%, поэтому гелий можно назвать одним из малорастворимых в жидкости газов. В работе приводятся новые данные по капиллярной постоянной растворов *n*-бутан–гелий и изобутан–гелий. Данные по  $a^2$  и  $\sigma$ , необходимые для анализа и построения уравнений, взяты из ранних работ [3–5].

Статья состоит из введения, двух разделов и заключения. Во втором разделе описана методика проведения опытов. В третьем разделе приводятся экспериментальные результаты и обсуждения.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения капиллярной постоянной растворов *n*-бутан–гелий и изобутан–гелий выполнены дифференциальным вариантом метода капиллярного поднятия. На рис. 1 показана схема экспериментальной установки.

Измерительная ячейка содержала сборку стеклянных капилляров, прокалиброванных ртутью. Ячейка со сборкой капилляров помещалась в стеклянную колбу. Внутренние радиусы капилляров равны:  $r_1 = 0.6393$  мм,  $r_2 = 0.2297$  мм,  $r_3 = 0.09607$  мм. По всей длине капилляра отклонения внутреннего радиуса от его среднего значения  $\Delta r/r$  не превышают 0.001. Давление измерялось пружинным манометром. Неопределенность измерения давления  $u(p) = 0.006$  МПа. Температуру измеряли платиновым термометром на 100 Ом. Неопределенность определения температуры  $u(T) = 0.02$  К. Термостатирование производилось прокачкой полиметилсилоксановой жидкости (ПМС-20) от термостата Julabo SL 12. Опыты проводились с высокочистыми газами. Паспортная чистота изобутана – 99.8%, *n*-бутана – 99.999%, гелия – 99.995%.

Эксперимент начинался с конденсации растворителя (изобутана/*n*-бутана) в ячейку. По окончании конденсации в ячейке устанавливалась необходимая температура и проводились измерения  $a^2$  растворителя. Далее в ячейку подавался гелий, устанавливалось давление, большее давления на-

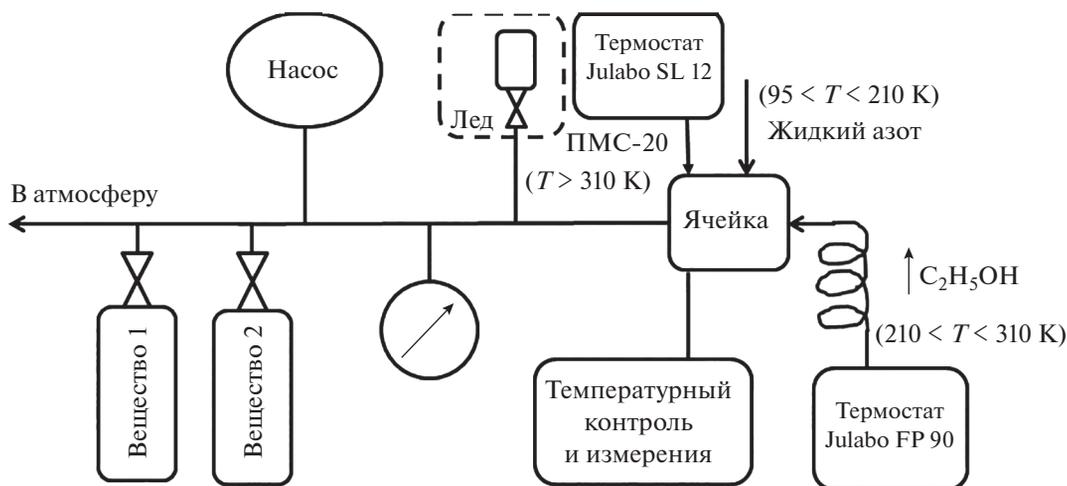


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

сыщения растворителя  $p_s$ . Процесс растворения гелия ускорился перемешиванием жидкости.

В опытах измерялась разность высот поднятия жидкости  $h_{ij}$  в капиллярах  $i$  и  $j$ . Неопределенность определения высот составляла  $u(h_{ij}) = 0.03$  мм. Капиллярная постоянная рассчитывалась в предположении полной смачиваемости жидкостью стенок капилляров по уравнению

$$a^2 = h_{ij} / (b_i^{-1} - b_j^{-1}), \quad (1)$$

Здесь  $b_i$  и  $b_j$  – радиусы кривизны менисков в капиллярах  $i$  и  $j$ , которые определялись через внутренние радиусы капилляров. Погрешность определения капиллярной постоянной составляет 0.3% при температуре 108 К и возрастает до 2% при приближении к критической точке растворителя.

Ввиду отсутствия экспериментальных данных и уравнений состояний растворов  $n$ -бутан–гелий и изобутан–гелий возникают трудности с определением ортобарических плотностей и поверхностного натяжения указанных растворов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Капиллярная постоянная растворов $n$ -бутан–гелий и изобутан–гелий

Капиллярная постоянная растворов  $n$ -бутан–гелий и изобутан–гелий измерена на трех изотермах 318.15, 348.15 и 378.15 К при давлениях от давления насыщения растворителя до 4 МПа.

Рисунок 2а иллюстрирует барическую зависимость капиллярной постоянной указанных растворов. Видно, что увеличение количества гелия в растворе приводит к увеличению капиллярной постоянной растворов  $n$ -бутан–гелий и изобутан–гелий.

### Барическая зависимость капиллярной постоянной

В исследованном диапазоне параметров состояния зависимость капиллярной постоянной от давления близка к линейной и в пределах погрешности эксперимента описывается уравнением вида:

$$a^2(p, T) = a_0^2 + A_p(p - p_s). \quad (1)$$

Здесь  $A_p = (\partial a^2 / \partial p)_T$ ,  $p_s$  – давление насыщенных паров растворителя. Капиллярная постоянная чистого растворителя  $a_0^2$  выбрана в виде:

$$a_0^2 = a_*^2 \varepsilon^n (1 + a_1 \varepsilon + a_2 \varepsilon^{12}), \quad (2)$$

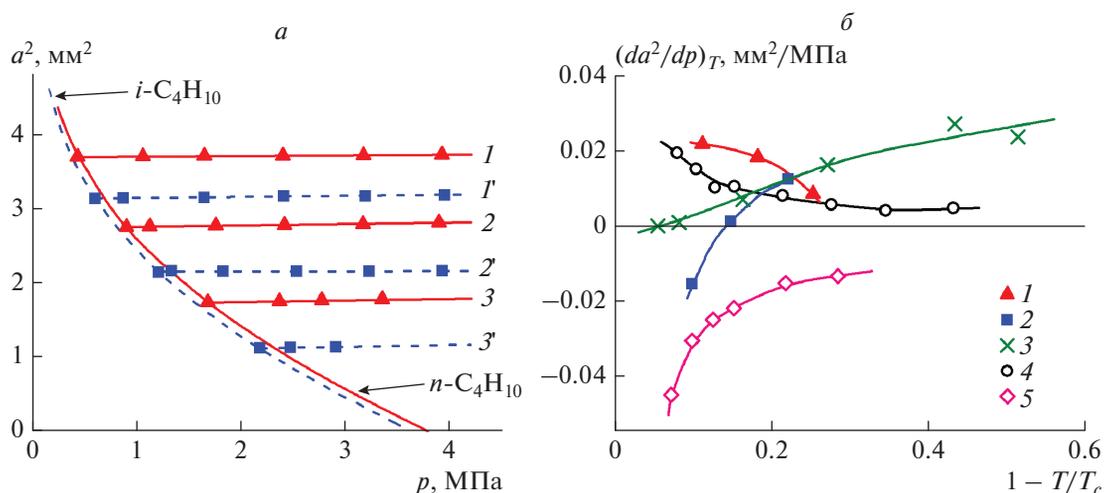
где  $\varepsilon = 1 - T/T_c$ ,  $T_c$  – критическая температура растворителя. Коэффициенты  $a_*^2$ ,  $n$ ,  $a_1$  и  $a_2$  найдены методом регрессионного анализа. Погрешность аппроксимации не превышает неопределенность экспериментальных данных. Параметры уравнения (2), вместе со значениями критических температур представлены в табл. 1. Значения давления насыщенных паров для ксенона и аргона взяты из работы [6], для  $n$ -бутана и изобутана – [7], для пропана из работы [8].

Параметр, отвечающий за наклон капиллярной постоянной, аппроксимирован в виде:

$$(\partial a^2 / \partial p)_T = A + B\varepsilon + C\varepsilon^2 + D\varepsilon^E. \quad (3)$$

Значения коэффициентов, входящих в уравнение (3), представлены в табл. 2.

На рис. 2б представлена температурная зависимость производной  $(\partial a^2 / \partial p)_T$  рассматриваемых растворов. Исследуемые растворы имеют каче-



**Рис. 2.** Барическая зависимость капиллярной постоянной по изотермам (а); температурная зависимость производной  $(\partial a^2/\partial p)_T$  (б): 1 – *n*-бутан–гелий, 2 – изобутан–гелий, 3 – пропан–гелий, 4 – ксенон–гелий, 5 – аргон–гелий, 1, 1' –  $T = 318.15$  К; 2, 2' –  $348.15$  К; 3, 3' –  $378.15$  К.

ственно разные барические зависимости капиллярной постоянной. Как показывают расчеты, знак и значение производной  $A_p = (\partial a^2/\partial p)_T$  как функции температуры зависит от природы растворителя. При растворении гелия в аргоне значение производной  $A_p$  отрицательно и наклон изотерм  $a^2$  возрастает при приближении к критической точке аргона [5]. Качественно иной характер наблюдается в системе ксенон–гелий, где  $A_p > 0$  [4], и это значение увеличивается при приближении к критической точке ксенона. В системе пропан–гелий производная  $A_p$  принимает положительные значения и уменьшается до нуля от тройной точки растворителя до  $T \approx 340$  К [3]. При  $T > 340$  К производная  $A_p$  меняет знак и становится отрицательной. Аналогично системе пропан–гелий, знак производной меняется в системе изобутан–гелий. При  $T < 348$  К значение

производной положительно и принимает отрицательные значения при  $T > 348$  К. В исследованном диапазоне температур 318–378 К производная  $(\partial a^2/\partial p)_T$  системы *n*-бутан–гелий положительна и возрастает при приближении к критической точке *n*-бутана. Мы полагаем, что при  $T < 318$  К производная сменит знак и станет отрицательной.

Растворы пропан–гелий, *n*-бутан–гелий и изобутан–гелий характеризуются более сильным межмолекулярным взаимодействием, чем растворы гелия в аргоне и ксеноне. Это приводит к различию критических кривых вблизи критической точки растворителя и барической зависимости капиллярной постоянной [9]. Согласно данным работы [9], производная  $(dp/dT)_c$  на критической линии раствора ксенон–гелий положительна [10], тогда как для раствора аргон–гелий она отрицательна. Проводя аналогию с этими данными, можно пред-

**Таблица 1.** Значения коэффициентов уравнения (2)

Вещество	$T_c$ , К	$a_{*}^2$ , мм <sup>2</sup>	$n$	$a_1$	$a_2$
Пропан	369.89 [8]	13.584	0.910	$-3.42 \cdot 10^{-3}$	$4.0202 \cdot 10^{-1}$
Аргон	150.687 [6]	4.028	0.908	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$-2.1321 \cdot 10^3$
Изобутан	407.81 [7]	13.100	0.937	$-1.219 \cdot 10^{-2}$	$8.1625 \cdot 10^3$
<i>n</i> -бутан	425.125 [7]	13.176	0.920	$5.099 \cdot 10^{-2}$	$-1.819897 \cdot 10^5$
Ксенон	289.76 [6]	2.731	0.913	$1.062 \cdot 10^{-2}$	$-1.197 \cdot 10^2$

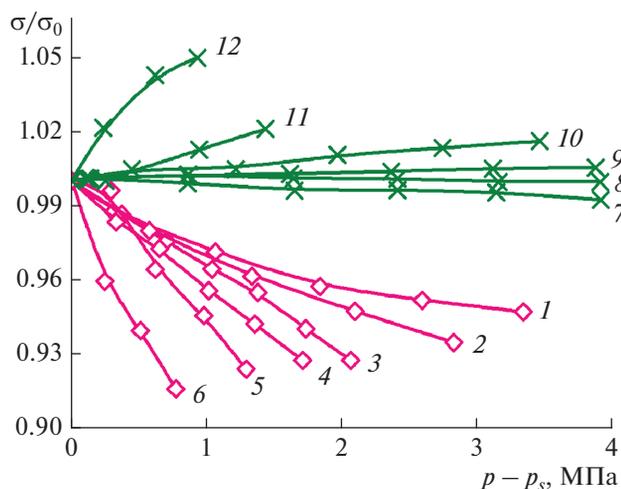
**Таблица 2.** Значения коэффициентов уравнения (3)

Вещество	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
Пропан	$-3.12 \cdot 10^{-3}$	$-5.646 \cdot 10^{-2}$	–	–	–
Аргон	$-5.11 \cdot 10^{-2}$	$-2.6681 \cdot 10^{-1}$	$-4.7219 \cdot 10^{-1}$	$-9.6451 \cdot 10^{-11}$	$-7$
Изобутан	$-4.563 \cdot 10^{-2}$	$4.3897 \cdot 10^{-1}$	$-7.9828 \cdot 10^{-1}$	–	–
<i>n</i> -бутан	$2.99 \cdot 10^{-2}$	$-4.37 \cdot 10^{-3}$	$-3.223 \cdot 10^{-1}$	–	–
Ксенон	–	–	–	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$-9.2846 \cdot 10^{-1}$

положить, что для растворов гелия в пропане, *n*-бутане и изобутане будет менять знак не только производная  $(\partial a^2/\partial p)_T$ , но и производная  $(dp/dT)_c$  на критической линии.

#### Барическая зависимость поверхностного натяжения

На рис. 3 показаны зависимости безразмерного поверхностного натяжения  $\sigma/\sigma_0$  от давления  $(p - p_s)$  растворов пропан–гелий [3] и аргон–гелий [5]. Во всем исследованном интервале температур, от тройной точки до критической, поверхностное натяжение аргона уменьшается с увеличением давления, в отличие от пропана, где первоначальный рост  $\sigma$ , сменяется его слабым уменьшением при температурах близких к  $T_c$  пропана.



**Рис. 3.** Зависимость приведенного поверхностного натяжения от давления. 1–6 – раствор аргон–гелий, 7–12 – раствор пропан–гелий. 1 –  $T = 108$ ; 2 – 118; 3 – 128; 4 – 132; 5 – 136; 6 – 140; 7 – 120; 8 – 180; 9 – 210; 10 – 270; 11 – 340; 12 – 350 К.

Поверхностное натяжение чистых аргона и пропана  $\sigma_0$  аппроксимировано нами в виде:

$$\sigma_0 = \sigma_* \varepsilon^\mu (1 + \sigma_1 \varepsilon + \sigma_2 \varepsilon^6). \quad (3)$$

Здесь коэффициенты  $\sigma_*$ ,  $\mu$ ,  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  найдены с помощью регрессионного анализа, погрешность аппроксимации не превышает неопределенность экспериментальных данных:  $\sigma_* = 3.9106 \cdot 10^1$  мН/м,  $\mu = 1.264$ ,  $\sigma_1 = -8.414 \cdot 10^{-2}$ ,  $\sigma_2 = -7.27845$  (для аргона);  $\sigma_* = 5.8839 \cdot 10^1$  мН/м,  $\mu = 1.271$ ,  $\sigma_1 = -1.7543 \cdot 10^{-1}$ ,  $\sigma_2 = 3.2165 \cdot 10^{-1}$  (для пропана).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены данные по капиллярной постоянной растворов изобутан–гелий и *n*-бутан–гелий при  $318 < T < 378$  К и давлениях от давления насыщения растворителя до 4 МПа. Получены аппроксимационные уравнения для капиллярной постоянной и поверхностного натяжения. Погрешность аппроксимации не превышает неопределенность экспериментальных данных.

Растворимость гелия в жидких углеводородах очень мала, увеличение его содержания в растворе качественно по-разному влияет на капиллярную постоянную и поверхностное натяжение растворов при низких и высоких температурах. В зависимости от температуры и типа растворителя увеличение концентрации гелия в двухфазной системе может приводить как к уменьшению, так и к увеличению капиллярной постоянной и поверхностного натяжения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байдаков В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: УИФ “Наука”, 1994.
2. Andbaeva V.N., Baidakov V.G. // Fuel. 2021. V. 287. Art. No. 119546.

3. *Bidakov V.G., Khotienkova M.N.* // Int. J. Refrig. 2019. V. 98. P. 261.
4. *Bidakov V.G., Kaverin A.M., Andbaeva V.N. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 4123.
5. *Каверин А.М., Андбаева В.Н., Байдаков В.Г.* // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 3. С. 495; *Kaverin A.M., Andbaeva V.N., Bidakov V.G.* // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. No. 3. P. 413.
6. *Bidakov V.G.* // Sov. Tech. Rev. B. 1994. V. 5. No. 4. P. 1.
7. *Bücker D., Wagner W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35. No. 2. P. 929.
8. *Lemmon E.W., McLinden M.O., Wagner W.* // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. P. 3141.
9. *Streett W.B.* // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. P. 696.
10. *de Swaan Arons J., Diepen G.A.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 2322.

## **Influence of small additives of helium on thermophysical properties of alkanes and inert gases**

**V. N. Andbaeva<sup>a, \*</sup>, M. N. Khotienkova<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *The Institute of Thermal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016 Russia*  
*\*e-mail: andbaeva@mail.ru*

We investigated the influence of helium on the thermophysical properties of alkanes and inert gases. New data on the capillary constant of *n*-butane–helium and isobutane–helium solutions are presented. It has been shown that helium can act as a surface-active or inactive. Equations that describe the pressure and concentration dependences of the capillary constant and surface tension are proposed.