

УДК 538.953

КАПИЛЛЯРНАЯ ПОСТОЯННАЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРА ИЗОБУТАН–ВОДОРОД В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 298–348 К

© 2023 г. В. Н. Андбаева¹, *, М. Н. Хотиненкова¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: andbaeva@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Представлены результаты измерения капиллярной постоянной раствора изобутан–водород в интервале температур 298.15–348.15 К от давления насыщения чистого изобутана до 4 МПа. Определено поверхностное натяжение раствора. Построены уравнения, аппроксимирующие концентрационную и барическую зависимости капиллярной постоянной и поверхностного натяжения.

DOI: 10.31857/S036767652370268X, EDN: DRNETF

ВВЕДЕНИЕ

Экологические проблемы и высокие цены на нефть стали ключевыми факторами поиска альтернативных видов топлива для двигателей внутреннего сгорания и других технологических целей. Перспективным, но пока еще широко не распространенным видом бинарного топлива является смесь углеводород–водород, сжигание которой позволяет снизить выбросы углекислого газа и других продуктов горения в атмосферу. В результате более быстрого распространения фронта пламени даже малые добавки водорода к изобутану способны понизить затраты топлива на единицу мощности двигателя [1].

Использование бинарной системы изобутан–водород в качестве топлива требует надежных данных о ее физико-химических свойствах, в частности, поверхностном натяжении, которое во многом определяет протекание таких процессов как испарение, кипение и конденсация. Наличие данных по поверхностному натяжению позволяет определить другие термодинамические величины: адсорбцию [2], работу зародышеобразования [3].

Модели [4–6], используемые для прогнозирования поверхностного натяжения σ смеси, основываются на методе комбинирования значений поверхностного натяжения чистых компонентов. Для тестирования и проверки моделей теоретического определения поверхностного натяжения необходимы надежные экспериментальные данные по σ бинарных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения капиллярной постоянной выполнены дифференциальным вариантом метода капиллярного поднятия [7]. В эксперименте используются три капилляра различного внутреннего диаметра, что позволяет получать три независимых значения капиллярной постоянной. Описание методики проведения опытов и схема экспериментальной установки представлены в работе [8].

В эксперименте определялись высоты поднятия жидкости h_i в трех стеклянных капиллярах различного внутреннего диаметра. Далее находилась разность высот поднятия жидкости в двух капиллярах h_{ij} . По полученным величинам h_{ij} , в предположении полной смачиваемости стеклянных стенок, рассчитывалась капиллярная постоянная $a_{ij}^2 = h_{ij} / (b_i^{-1} - b_j^{-1})$, b_i – радиус кривизны менисков в i -ом капилляре, который определяется через внутренний радиус капилляра.

Давление в системе измерялось пружинным манометром с погрешностью ± 0.006 МПа. Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления на 100 Ом с погрешностью 0.02 К. Термостатирование производилось прокачкой полиметилсилоксановой жидкости (ПМС-20) от термостата Julabo SL 12. Погрешность измерения высоты столба жидкости в капилляре составляет ± 0.03 мм. Химическая информация об используемых в эксперименте веществах приводится в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики химических веществ, используемых в эксперименте

Вещество	CAS номер	Химическая формула	Источник	Чистота вещества (мольная доля)
Изобутан	75-28-5	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	Linde	0.998
Водород	1333-74-0	H_2	ООО “Чистые газы плюс”	0.99999

Для стандартной неопределенности измерения капиллярной постоянной имеем [8]

$$u_c(a^2) = \delta a^2 + u(a^2). \quad (1)$$

Здесь δa^2 – неопределенность среднеарифметического значения капиллярной постоянной (в се-

рии из нескольких измерений при заданных параметрах состояния), максимальная величина которой составляет 0.003 мм^2 . Значение относительных отклонений капиллярной постоянной $u(a^2)$ определяется как

$$u(a^2) = \sqrt{\left(\frac{\partial a^2}{\partial p} u(p)\right)^2 + \left(\frac{\partial a^2}{\partial T} u(T)\right)^2 + \left(\frac{\partial a^2}{\partial \Delta h} u(\Delta h)\right)^2 + \left(\frac{\partial a^2}{\partial r} u(r)\right)^2}. \quad (2)$$

Здесь r – внутренний радиус капилляра.

Неопределенность определения поверхностного натяжения $u_c(\gamma)$ обусловлена неопределенностями капиллярной постоянной, литературными данными по ортобарическим плотностям и данными по ускорению свободного падения в месте проведения эксперимента.

Максимальные итоговые значения $u_c(a^2)$ и $u_c(\gamma)$: $u_c(a^2) = 0.011 \text{ мм}^2$, $u_c(\gamma) = 0.034 \text{ мН/м}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В эксперименте измерения капиллярной постоянной проводились по четырем изотермам: 298.15, 318.15, 333.15 и 348.15 К. Давление в опытах не превышало 40 атм. Результаты экспериментов представлены в табл. 2, там же приводятся данные по составу раствора (концентрация водорода в жидкой x и паровой y фазах и разность ортобарических плотностей). Концентрация водорода в изобутане определялась по равновесному значению давления, используя экспериментальные данные на линии фазового равновесия раствора изобутан–водород [9].

На рис. 1 показана зависимость капиллярной постоянной от давления для исследованных температур раствора изобутан–водород. Во всем исследованном диапазоне параметров состояния эта зависимость является линейной функцией в пределах погрешности эксперимента. Увеличение давления (что соответствует росту концентрации водорода в растворе) приводит к уменьшению капиллярной постоянной.

Капиллярная постоянная раствора изобутан–водород описывается уравнением вида [8]:

$$a^2 = a_0^2 + A_p(\pi - \pi_s), \quad (3)$$

где a_0^2 – капиллярная постоянная чистого изобутана, $A_p = \left(\frac{\partial a^2}{\partial p}\right)_T$ – функция температуры,

$\pi = p/p_c$ – приведенное давление раствора, $\pi_s = p_s/p_c$ – приведенное давление изобутана на линии насыщения, $p_c = 3.629 \text{ МПа}$ – давление в критической точке изобутана [10]. Температурная зависимость капиллярной постоянной чистого изобутана в интервале температур 298.15–348.15 К аппроксимирована уравнением, вид

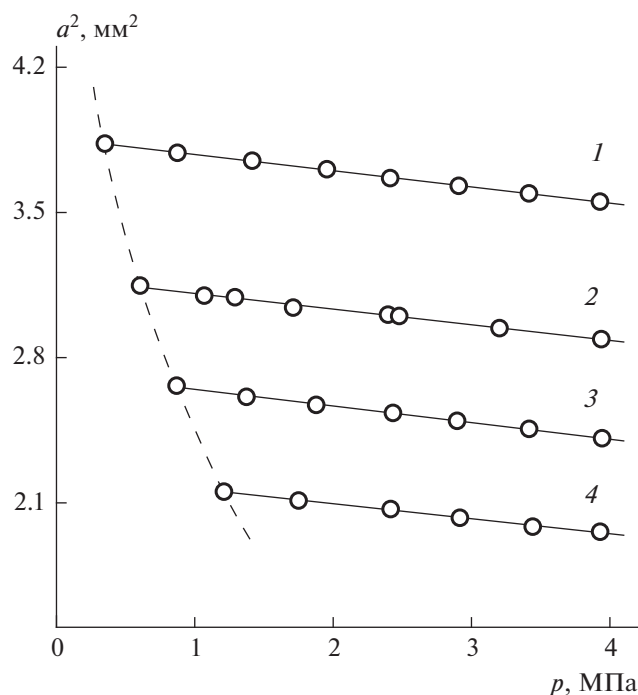


Рис. 1. Зависимость капиллярной постоянной от давления в растворе изобутан–водород по изотермам: 1 – $T = 298.15$; 2 – 318.15 ; 3 – 333.15 ; 4 – 348.15 К.

Таблица 2. Температура T , давление p , концентрация водорода в жидкой фазе x , концентрация водорода в паровой фазе y , капиллярная постоянная a^2 , разность ортобарических плотностей $\Delta\rho$ и поверхностное натяжение σ раствора изобутан–водород

T , К	p , МПа	x , моль %	y , моль %	a^2 , мм ²	$\Delta\rho$, кг/м ³	σ , мН/м
298.15	0.3507	0	0	3.832	541.6	10.19
298.15	0.8746	0.407	90.47	3.787	538.7	10.01
298.15	1.415	0.826	93.33	3.749	535.8	9.86
298.15	1.955	1.245	95.03	3.708	533.0	9.70
298.15	2.412	1.600	96.09	3.665	530.8	9.55
298.15	2.908	1.985	97.00	3.628	528.6	9.41
298.15	3.416	2.379	97.78	3.592	526.3	9.28
298.15	3.929	2.777	98.45	3.552	524.2	9.14
318.15	0.6045	0	0	3.147	508.9	7.86
318.15	1.068	0.460	73.29	3.099	505.0	7.68
318.15	1.291	0.681	76.05	3.091	503.3	7.64
318.15	1.711	1.098	79.54	3.041	500.0	7.46
318.15	2.397	1.779	83.23	3.007	495.0	7.31
318.15	2.478	1.859	83.57	3.001	494.4	7.28
318.15	3.203	2.579	86.18	2.942	489.4	7.07
318.15	3.939	3.309	88.23	2.889	484.7	6.87
333.15	0.8693	0	0	2.665	480.3	6.28
333.15	1.374	0.540	59.81	2.611	475.2	6.09
333.15	1.878	1.080	65.51	2.572	470.4	5.94
333.15	2.433	1.674	69.40	2.533	465.1	5.78
333.15	2.896	2.170	71.81	2.495	460.9	5.64
333.15	3.417	2.728	74.00	2.456	456.4	5.50
333.15	3.945	3.293	75.85	2.411	452.0	5.35
348.15	1.211	0	0	2.154	446.8	4.72
348.15	1.750	0.619	46.65	2.111	440.4	4.56
348.15	2.416	1.383	53.44	2.070	432.8	4.40
348.15	2.916	1.957	56.67	2.028	427.1	4.25
348.15	3.443	2.562	59.31	1.985	421.3	4.10
348.15	3.930	3.121	61.32	1.960	416.1	4.00

которого аналогичен выражению, представленному в работах [8, 11]:

$$a_0^2 = a_*^2 \epsilon^n (1 + \alpha \epsilon + \beta \epsilon^{12}). \quad (4)$$

Вид уравнения (4) обусловлен минимальным отклонением рассчитанных данных от экспериментальных и выполнением условия $\left(\frac{da^2}{dT}\right)_{T \rightarrow T_c} \rightarrow 0$.

Коэффициенты уравнения (4): $a_*^2 = 13.034$ мм², $n = 0.937$, $\epsilon = 1 - T/T_c$, $T_c = 407.81$ К – температура в критической точке изобутана [10], $\alpha = 0.00593$, $\beta = 6209.91$. Функция A_p может быть представлена в виде:

$$A_p = \sum_{i=0}^N A_i \epsilon^i, \quad (5)$$

Оптимальный вид температурной зависимости функции A_p в уравнении (3) получен методом регрессионного анализа. Значения коэффициентов A_i определены методом наименьших квадратов. В уравнении (5): $N = 1$, $A_0 = -0.25471$ мм², $A_1 = -0.11279$ мм².

На рис. 2 показаны относительные отклонения экспериментальных данных по капиллярной постоянной δa^2 раствора изобутан–водород от рассчитанных по уравнению (3). В интервале температур 298.15–348.15 К при давлениях до 4 МПа максимальное отклонение экспериментальных данных по капиллярной постоянной от значений, рассчитанных по уравнению (3) $\delta a^2 = \left(\left(a^2 - a_{\text{eq}}^2\right)/a_{\text{eq}}^2\right) \cdot 100\%$ составляет 0.99% (изотерма $T = 318.15$ К).

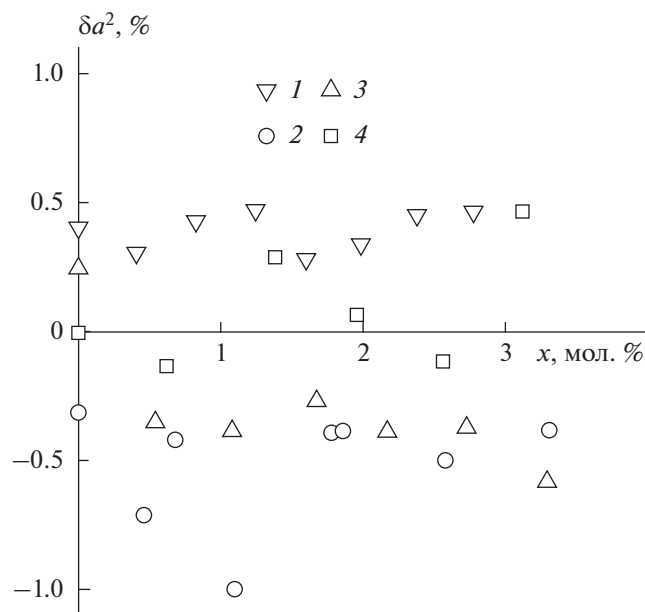


Рис. 2. Относительные отклонения экспериментальных данных по капиллярной постоянной от рассчитанных по ур. (3). Обозначения см. рис. 1.

Используя данные по составу жидкой и паровой фаз растворов, определялись ортобарические плотности и рассчитывалось поверхностное натяжение: $\sigma = 0.5ga^2\Delta\rho$. Здесь $g = 9.8162$ Н/кг — ускорение свободного падения в месте проведения эксперимента, $\Delta\rho = \rho_L - \rho_V$ — разность ортобарических плотностей жидкой и газовой фаз. Плотность газовой ρ_V фазы определялась по уравнению состояния с использованием вторых вириальных коэффициентов B :

$$p = \frac{\rho_V}{M_V} RT \left(1 + \frac{B}{M_V} \rho_V \right). \quad (6)$$

Здесь $R = 8.314$ Дж/(моль · К) — универсальная газовая постоянная, M_V — молярная масса газовой фазы, $B = B^*/M_V$, где B^* — второй вириальный коэффициент.

В связи с малой растворимостью водорода в изобутане ($x < 3.5$ моль %) в качестве молярного объема жидкой фазы v принимался объем чистого растворителя при заданном давлении и температуре. Плотность жидкой фазы определялась через молярный объем и молярную массу раствора M_L : $\rho_L = M_L/v$, где $M_L = M_{H_2}x + M_{i-C_4H_{10}}(1-x)$ ($[x] = \text{мол. дол.}$). Результаты расчета представлены в табл. 2.

На рис. 3 показана зависимость поверхностного натяжения раствора изобутан–водород от концентрации водорода в жидкой фазе x по изотермам. Изотермы поверхностного натяжения в

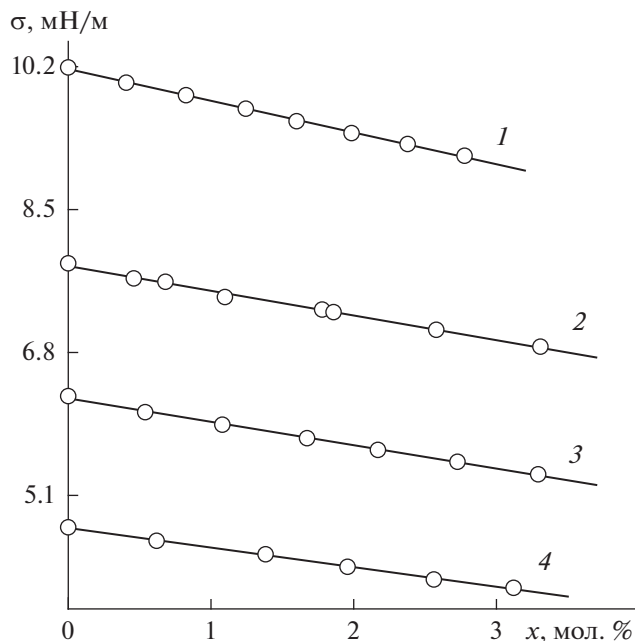


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водорода в жидкой фазе раствора. Обозначения см. рис. 1.

исследованном интервале параметров состояния описываются линейной функцией как давления, так и концентрации водорода в жидкой фазе. Тогда поверхностное натяжение раствора можно представить в виде:

$$\sigma = \sigma_0 + C_p(p - p_s) \quad (7)$$

и

$$\sigma = \sigma_0 + C_x x, \quad (8)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение чистого изобутана, C_p и C_x — функции температуры. Для величины σ_0 получено выражение

$$\sigma_0 = \sigma_* \epsilon^\mu (1 + \gamma_1 \epsilon + \gamma_2 \epsilon^2) \quad (9)$$

с коэффициентами: $\sigma_* = 57.65$ мН/м, $\mu = 1.290$, $\gamma_1 = -0.16908$, $\gamma_2 = 5.00549$. Максимальное отклонение экспериментальных данных по поверхностному натяжению для чистого изобутана от уравнения (9) не превышает 0.36%, от уравнения работы [12] — 1.85% (для изотермы $T = 298.15$ К), от уравнения, представленного в [2] — 0.88%.

Функции C_p и C_x найдены в виде:

$$C_p = P_1 + P_2 \epsilon \quad (10)$$

и

$$C_x = C_1 + C_2 \epsilon. \quad (11)$$

Коэффициенты полиномов, аналогично коэффициентам A_i , находились методом регрессионного

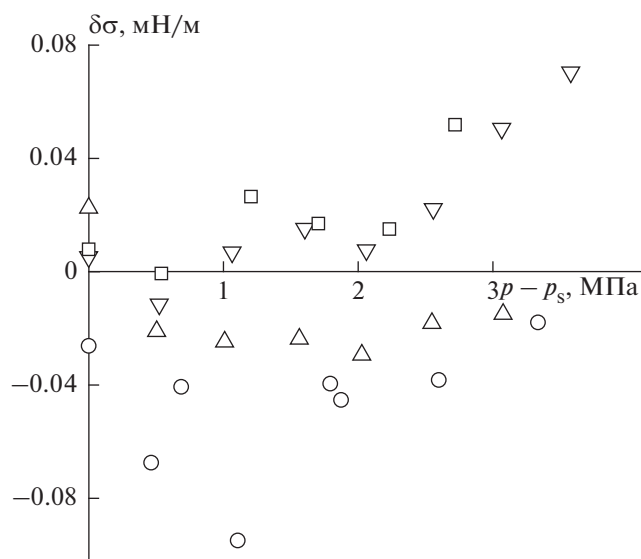


Рис. 4. Относительные отклонения экспериментальных данных по поверхностному натяжению от рассчитанных по ур. (6). Обозначения см. рис. 1 и рис. 2.

анализа: $P_1 = -0.24435$ мН/м, $P_2 = -0.25034$ нМ/м, $C_1 = -0.05413$ мН/м, $C_2 = -1.22219$ мН/м. Максимальное отклонение экспериментальных данных от уравнения (7) составляет 1.31%, от уравнения (8) — 0.76%. На рис. 4 показаны отклонения измеренных значений поверхностного натяжения σ от результатов, рассчитанных по уравнению (7) σ_{eq} : $\delta\sigma = \sigma - \sigma_{eq}$ для исследованных температур.

Рост давления повышает плотность газовой фазы и содержание летучего компонента в межфазном слое раствора. При выполнении закона Генри уравнение адсорбции Гиббса позволяет рассчитать относительную адсорбцию низкокипящего компонента по известной концентрационной зависимости поверхностного натяжения раствора:

$$\Gamma_{2(l)} = \frac{-x\gamma_2}{RT} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\gamma_2} \right)_T, \quad (12)$$

где γ_2 — активность адсорбированного компонента в растворе (в данном случае водорода).

В приближении идеального раствора уравнение (12) примет вид:

$$\Gamma_{2(l)} = \frac{-x(1-x)}{RT} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial x} \right)_T = \frac{(x^2 - x)C_x}{RT}. \quad (13)$$

Здесь функция C_x рассчитывается по уравнению (11).

Изотермы относительной адсорбции водорода в межфазном слое, при $x < 3.5$ моль %, близки к прямым линиям. Расчеты по уравнению (13) показывают, что несмотря на слабую растворимость

водорода в жидком изобутане, содержание его в поверхностном слое оказывается значительным и резко возрастает при приближении к тройной точке растворителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В интервале температур 298.15–348.15 К по изотермам при давлениях, не превышающих 4 МПа, впервые получены данные по капиллярной постоянной и поверхностному натяжению раствора изобутан–водород. При определении поверхностного натяжения использовались экспериментальные данные по капиллярной постоянной и рассчитанные ортобарические плотности жидкой и газовой фаз. Состав раствора определялся по литературным данным о фазовом равновесии и уравнению состояния чистого изобутана.

Увеличение концентрации водорода в растворе приводит к уменьшению капиллярной постоянной и поверхностного натяжения. Аналогичные зависимости были получены для других растворов углеводород–водород: метан–водород [13], этан–водород [14], пропан–водород [15] и *n*-бутан–водород [8].

Растворимость водорода в жидком изобутане в исследованном диапазоне параметров состояния не превышает 3.5 моль %. Столь малые добавки водорода в изобутане приводят к существенному изменению поверхностного натяжения и капиллярной постоянной раствора, в отличие от добавок гелия к углеводородам [11]: так добавление 1 моль % водорода в изобутан понижает капиллярную постоянную при $T = 298.15$ К на 2.8% и снижает поверхностное натяжение при $T = 348.15$ К на 5.5%.

В исследованном диапазоне параметров состояния экспериментальные данные по капиллярной постоянной и поверхностному натяжению аппроксимированы уравнениями (3), (7), (8). Показано, что отклонение полученных данных по поверхностному натяжению для чистого изобутана в пределах 1.85% согласуются с результатами работ [2, 12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karim G.A., Wierzbka I., Al-Alousi Y. // Int. J. Hydrogen Energy. 1996. V. 21. P. 625.
2. Байдаков В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: УИФ “Наука”, 1994. 374 с.
3. Сыроватко Ю.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 2. С. 205; Syrovatko Yu.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 2. P. 150.
4. Weinaug C.F., Katz D.L. // Ind. Eng. Chem. 1943. V. 35. P. 239.
5. Moldover M.R., Rainwater J.C. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 7772.

6. Zuo Y.-X., Stenby E.H. // J. Coll. Int. Science. 1996. V. 182. P. 126.
7. Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. Wiley-Interscience, 1997. 804 p.
8. Andbaeva V.N., Baidakov V.G. // Fluid Phase Equilib. 2023. V. 565. Art. No. 113644.
9. Dean M.R., Tooke J.W. // Ind. Eng. Chem. 1946. V. 38. P. 389.
10. Bücker D., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35. P. 929.
11. Андбаева В.Н., Хотиенкова М.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 2. С. 210; Andbaeva V.N., Khotienkova M.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 2. P. 154.
12. Mulero A., Cachadiña I., Parra M.I. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2012. V. 41. Art. No. 043105.
13. Baidakov V.G., Kaverin A.M., Grishina K.A. // Fuel. 2017. V. 200. P. 107.
14. Baidakov V.G., Grishina K.A., Khotienkova M.N. // Fuel. 2017. V. 207. P. 561.
15. Andbaeva V.N., Baidakov V.G. // Fuel. 2021. V. 287. Art. No. 119546.

Capillary constant and surface tension of isobutane–hydrogen solution in temperature range of 298–348 K

V. N. Andbaeva^a, *, M. N. Khotienkova^a

^aInstitute of Thermal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia

*e-mail: andbaeva@mail.ru

We presented the results of measuring of the capillary constant of isobutane–hydrogen solution in the temperature range of 298.15–348.15 K at pressures from the saturation pressure of pure isobutane up to 4 MPa. The surface tension of the solution was determined. The equations approximating the concentration and pressure dependences of the capillary constant and surface tension are constructed.

Keywords: capillary constant, surface tension, isobutane, hydrogen, solubility, gas-saturated solution