

空气在二甲基硅油和液压油中的溶解度

郭关柱 范毓润* 贾凤昌

(浙江大学流体传动及控制国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 对于诸多工程运用场合, 获得空气在硅油以及液压油中溶解度可靠的数据至关重要. 针对已有测量装置及方法的不足, 建立了一种基于理想气体状态方程来确定气体溶解量的新型精密活塞式装置. 获得了温度为 293.2 及 353.2 K, 压力在 0–350 kPa 范围内, 空气在 500cSt 二甲基硅油中的本生溶解度表达式. 测量了 298.2 K 时 20cSt 二甲基硅油及国产 32# 抗磨液压油在多种气相压力下的本生溶解度. 精度及可靠性分析表明实验数据的误差范围为 6%. 本生溶解度与气相压力呈较好的线性关系, 以摩尔分数表示的溶解度与压力呈非线性关系, 但可用 Krichevsky-Ilinskaya 方程拟合. 发现空气在相对分子质量差异很大的两种二甲基硅油中的本生溶解度很接近, 由此提出, 对于小分子的非极性溶质在聚合物溶剂中的溶解度, 用聚合物单体的摩尔数而不是聚合物分子摩尔数来表示摩尔浓度更有利于实验数据的外推和工程应用. 对于相对分子质量差别较大或无法确定相对分子质量的溶剂, 工程应用中适宜采用本生溶解度.

关键词: 气液相平衡; 空气; 本生系数; 二甲基硅油; 液压油

中图分类号: O642

Solubility of Air in Dimethyl Silicone and Hydraulic Oils

GUO Guan-Zhu FAN Yu-Run* JIA Feng-Chang

(State Key Laboratory of Fluid Power Transmission and Control, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

Abstract: For many engineering applications, it is important to obtain reliable data of the solubility of air in dimethyl silicone and hydraulic oils. Overcoming some drawbacks of previous methods for measuring gas-solubility, a new piston apparatus was established, in which the state equation of ideal gas was used to determine the amount of gas-dissolution. An expression of the Bunsen solubility of air in 500cSt silicone at temperatures of 293.2 and 353.2 K and in the gas-pressure range of 0–350 kPa was determined. The Bunsen solubilities of air in 20cSt silicone and Chinese 32# hydraulic oils at 298.2 K under various gas-pressures were also measured. Reliability and accuracy analyses indicated that the error range of the experimental data was about 6%. The Bunsen solubility and gas-pressure exhibited good linearity, while the relationship between the molar fraction and the pressure in the experimental range was nonlinear but could be well fitted by the Krichevsky-Ilinskaya equation. It was discovered that the Bunsen solubilities of air in silicone with quite different molecular mass were close to each other. The results suggested that the molar fraction based on the monomer mass was more appropriate than that based on the molecular mass for engineering extrapolation of the solubility data of small and non-polar solutes in polymer solvents. At last, for solvents containing much different or uncertain molecular mass, the commonplace in engineering applications, the Bunsen solubility was appropriate to give the dissolved gas concentration.

Key Words: Gas-liquid phase equilibrium; Air; Bunsen coefficient; Dimethyl Silicone oil; Hydraulic oil

二甲基硅油为典型的聚合物, 其分子量差异较大, 按聚合程度不同, 相对分子质量从 162 到 5×10^5 , 均为流动的液体. 由于其具有优异的物理和化学性能, 被广泛应用于电气绝缘、脱模、润滑及高低湿润

Received: January 19, 2008; Revised: April 3, 2008; Published on Web: May 14, 2008.

*Corresponding author. Email: yurunfan@zju.edu.cn.

国家自然科学基金(50675202)及教育部博士点专项基金(20050335050)资助项目

等诸多方面. 其加工及使用过程中形成的剪切流动, 在液体的压力远高于饱和蒸气压时, 会促使液体溶解的气体析出, 形成气液两相共存状态, 称之为气态空化. 它使得产品产生加工缺陷, 降低润滑性能, 导致流变测量结果失真等^[1,2]. 除气是解决上述问题的重要手段之一. 确定空气在二甲基硅油中的溶解度对压力及温度的依赖关系, 是研究吸收与气体提取等单元操作的重要基础数据, 是提高产品质量, 确定工艺条件及改进流变测量方法的基础^[3-5].

国产 32# 抗磨液压油广泛应用于航空及船舶液压系统. 其易溶解空气的特点, 使得在液压系统的压力远高于油液蒸气压时, 易发生空化. 空化降低了液压系统的效率, 成为液压驱动设备产生振动及噪声, 损坏液压元器件的重要因素.

现有文献中, 关于空气在二甲基硅油中的溶解度, 仅有 101.3 kPa 和 298.2 K 时, 20cSt 二甲基硅油的实验数据^[6]. 对于应用较广的 500cSt 二甲基硅油, 没有溶解度数据的相关报道. 对于液压油, 仅能获得国外 Tellus12 号液压油在 298.2 K 时的溶解度, 而无国产 32# 抗磨液压油的溶解度报道.

气体在液体中的溶解度有多种测量方法, 每种方法都有其特定的运用范围、优点及不足^[7]. 测量过程中, 必须考虑气体与液体的混合、压力和温度控制、取样及气体分析. 容积法是通过测量液体吸收气体前后气体容积的变化量, 来确定溶解度的一种方法. 循环方法属于容积法, 基于循环方法的传统实验装置有多种^[8,9], 其优点是, 气体与液体能够充分混合, 达到平衡状态所需时间较短; 液体在平衡压力下进行取样, 避免了系统的二次平衡; 测量精度高; 能够测量各种压力下气体在液体中的溶解度. 但它们的不足体现在以下三个方面. 一是实验装置组成复杂, 需要由循环泵、加压泵、真空泵、取样装置、控制阀、平衡釜、压力传感器、温控装置、样品池及连接管路等组成. 二是难于准确识别气液相平衡状态, 会造成气体在所取样溶液中处于欠饱和或过饱和状态. 三是液体循环过程中夹带的未溶解气泡与液体同时进入取样装置, 会导致测量结果产生偏差.

参照容积法的测量原理, 我们建立了一个结构简单、操作方便且液体不需要循环的实验装置, 以弥补循环方法的不足. 图 1 展示了测量空气在二甲基硅油和液压油中溶解度的实验装置.

1 实验装置

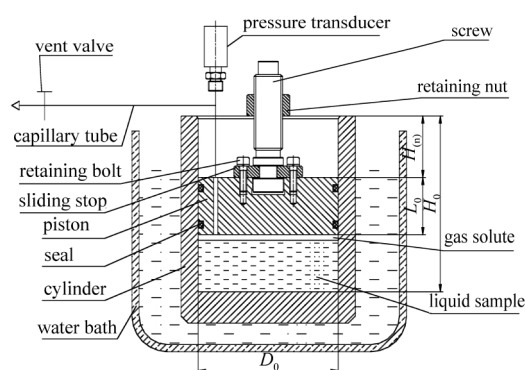


图 1 气体溶解度测量装置图

Fig.1 Apparatus for measuring solubility of gases in liquid phase

实验装置主要由缸筒、活塞、密封圈、丝杆、固定螺母、固定螺栓、止挡、毛细管路、排气阀、压力传感器及恒温水浴等组成.

实验时, 用量具量取一定量的实验液体注入缸筒内, 将实验装置按图 1 中所示组装好. 密封圈、缸筒及活塞将实验液体和空气密闭在一个腔室内, 空气与实验液体充分接触, 精密压力传感器可以实时地显示密闭腔内的压力. 转动丝杆, 推动活塞向上(下)移动, 可以对密闭腔内的实验液体及气体溶质压力进行调节(加压或减压). 整个测量装置放置在恒温水浴内, 通过恒温水浴控制缸筒及实验液体的温度. 恒温水浴的温度调节范围为室温至 363.2 K, 温度控制精度为 ± 0.1 K. 压力传感器的测量范围为绝对压力 0–500 kPa, 测量精度为 0.05%, 工作温度为 233.2–393.2 K. 该装置的缸筒及活塞等零件材料采用不锈钢及青铜, 通过精密的机械加工获得, 其尺寸 D_0 、 H_0 、 L_0 (见图 1)的加工精度为 ± 0.02 mm, H_0 的测量精度为 ± 0.02 mm.

本文的实验装置具有几个优点: 一是结构简单, 调节活塞的位置, 可实现气相压力的调整; 二是可以精确计量缸体内腔的容积, 根据压力变化情况, 可准确判断气液相间是否达到平衡态; 三是测量平衡态时气体的体积和压力, 可得到气体溶质析出或溶解的量, 不存在取样问题. 该装置弥补了采用循环方法实验装置的不足, 已获国家知识产权局的发明专利授权^[10].

2 测量原理及方法

2.1 平衡态的判定

溶解度测量时, 需要确定某一温度和压力下, 气相与液相间达到相平衡时的状态. 气液系统从一个

相平衡状态转变到另一个相平衡状态,液体上方空气将增加或减少.实验由恒温水浴控制在设定的温度,需要将一个相平衡状态调节到另一个相平衡状态时,转动丝杆,移动活塞在缸体内的位置,改变液面上方空气的体积,实现压力调节功能.当缸体内的压力调到新的目标压力时,将活塞保持在该位置,并反复摇晃液体,使空气与硅油间在较短时间内达到相平衡.空气析出或溶解,液面上方的压力将增加或减少,再将压力调节到目标值.多次重复上述操作,直到气相压力在2-4 h内的变化值小于压力测量系统的分辨率0.1 kPa时,视为气相与液相间达到一个新的相平衡状态.

2.2 溶解度测量原理

空气的平均相对分子质量为28.97.考虑到氮气在空气中所占的比重远高于氧气,且氮气相对分子质量与氧气的相对分子质量较为接近,因而两种气体溶解度的适量不均匀性对液体上方的分压及体积计算影响较小.就诸多工程问题而言,不单独考虑各种气体成分的溶解度,近似地认为空气中的主要气体成分是均匀地溶解到硅油中是可以接受的.

气体在液体中的溶解度主要依赖于温度和气相分压.一般认为,当压力低于405.2 kPa,温度高于273.2 K时,可认为空气服从理想气体定律:

$$pV=nRT \quad (1)$$

式中 n 为气体的摩尔数, p 为气体的压力, V 为气体的体积, $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, T 为绝对温度.恒温下相对于气体体积变化而言,液体可视为不可压缩,活塞由平衡态I变化到平衡态II时,气体溶质溶解或析出的量为

$$\Delta n = \frac{p_I V_I}{RT_I} - \frac{p_{II} V_{II}}{RT_{II}} \quad (2)$$

平衡态I、II时的压力和温度由传感器测出,考虑温度变化的影响,气体体积 V_I 、 V_{II} 可由图1中的实测尺寸(D_0 、 L_0 、 $H_{(m)}$)及注入液体的体积计算出来.

2.3 温度变化对容积测量的影响

温度变化会导致实验液体体积及缸筒容积发生变化.考虑液体的体积膨胀、缸体及活塞径向和轴向尺寸的线膨胀,可推导出液体上方空间体积 $V_A(T)$ (空气体积)与温度的关系式为

$$V_A(T) = \frac{\pi}{4} \{ [1 + \lambda_{L1}(T - T_{T0})] D_0 \}^2 \{ [1 + (\lambda_{L1}(T - T_{T0})] H_0 - [1 + \lambda_{L2}(T - T_{T0})] L_0 - H_{(m)} \} - [1 + \lambda_{V0}(T - T_{T0})] V_0 + V_{pg0} \quad (3)$$

式中:参考温度 $T_{T0}=298.2 \text{ K}$,为实验装置尺寸测量时

的环境温度;参考温度 $T_{T1}=293.2 \text{ K}$,为实验液体体积测量时的环境温度; $D_0(=98 \text{ mm})$ 为 T_{T0} 时的缸筒内径; λ_{L1} 为缸筒材料(2Cr13)的线膨胀系数,等于 $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; H_0 为 T_{T0} 时缸筒顶端面到底面的深度,等于162.74 mm; $H_{(m)}$ 为缸筒顶端到活塞上端面的深度,单位mm; λ_{L2} 为活塞材料(铝青铜)的线膨胀系数,等于 $17.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; L_0 为 T_{T0} 时的活塞高度,等于44.40 mm; V_0 为 T_{T0} 时液体的体积,实验中取 $(250 \pm 0.15) \text{ mL}$; λ_{V0} 为液体的体积膨胀系数,对于500cSt二甲基硅油,等于 0.00095 K^{-1} ; V_{pg0} 为连接管路及压力变送器的初始体积,实测结果为 5800 mm^3 .

气液相达到平衡态时,测量出 $H_{(m)}$,将相关参数代入式(3),可计算 $V_A(T)$.结果是500cSt二甲基硅油在353.2 K时的体积约为293.2 K时的1.0756倍;对于缸筒,353.2 K时的总容积约为293.2 K时总容积的1.0018倍.因此实验中可忽略温度变化对缸筒容积的影响,但必须考虑温度变化对液体体积的影响.

2.4 本生溶解度

随聚合程度不同,二甲基硅油的分子量差异较大.如采用摩尔分数表示浓度,在小分子二甲基硅油溶剂中为稀溶液时,在大分子量二甲基硅油溶剂中不一定能视为稀溶液.先考虑用本生(Bunsen)系数来表示二甲基硅油溶解气体的能力.本生系数的定义为^[1]

$$\delta_0 = V_a / V_T \quad (4)$$

式中: V_a 表示气相分压(在本实验中就是空气总压)为101.3 kPa,气体在液体中的溶解达到饱和状态时,溶解的气体换算到标准状态(温度273.16 K;压力101.3 kPa)下的体积; V_T 表示纯溶剂(实验温度)的体积.现有文献中对与本生系数相关的溶解度并无特别的说明,容易引起误解.为此定义一个本生溶解度 δ 和无量纲压力 p/p_0 . δ 表示一定压力范围内,气体在液体中的溶解达到饱和状态时,溶解气体的体积(标准状态)与纯溶剂体积(实验温度)之比.如果气体体积与平衡分压呈正比,可采用本生溶解度表示溶液中气体的浓度:

$$\delta = \delta_0(p/p_0) \quad (5)$$

其中 p 为绝对气相压力, $p_0=101.3 \text{ kPa}$.

2.5 绝对含气量的获得方法

为了获得绝对含气量,在固定温度和一定的压力范围内测量多种平衡态,获得一系列含气量的变化值和本生系数 δ_0 :

$$\delta_{0,1} = \frac{\Delta\delta_1}{p_2 - p_1} p_0, \dots, \delta_{0,n-1} = \frac{\Delta\delta_{n-1}}{p_n - p_1} p_0 \quad (6)$$

式中, p_1, \dots, p_n 为 n 个平衡态的气相压力; $\Delta\delta_1, \dots, \Delta\delta_{n-1}$ 为相应的 $n-1$ 个本生溶解度增量. 如果实验获得的本生系数 $\delta_{0,1}, \dots, \delta_{0,n-1}$ 近似相等, 即与压力无关, 通过式(5), 可计算出不同压力下气体在液体中的绝对含气量.

二甲基硅油的蒸汽压与温度关系符合下式^[12]:

$$\ln p_v = A - B/T \quad (7)$$

其中 p_v 为蒸汽压; A 与 B 为实测关联常数. 依据式(7)可算出500cSt二甲基硅油的蒸汽压在283 K时低于 1.60×10^{-14} Pa, 353 K时低于 2.09×10^{-9} Pa. 除低粘度二甲基硅油外, 二甲基硅油在 473 K 下加热 48 h 的挥发量不到 2%^[12]. 因此实验中考虑气相压力时可忽略硅油的蒸汽压.

3 溶解度测量结果及关联

3.1 500cSt 二甲基硅油的本生溶解度

温度为 293.2 及 353.2 K, 压力在 0–350 kPa 范围内, 测量了空气在500cSt二甲基硅油 (相对分子质量为 15840) 中的溶解度. 采用本生溶解度表示空气在二甲基硅油中的浓度, 浓度与气相压力的实验数据呈现较好的线性关系, 如图 2 所示. 由 293.2 K 时的实验数据求出系数 δ/p_0 的值在 $0.001915-0.002057 \text{ kPa}^{-1}$ 之间, 近似相等. 353.2 K 时的系数 δ/p_0 的值在 $0.001651-0.001754 \text{ kPa}^{-1}$ 之间, 也近似相等. 用式(5)对实验数据进行关联, 得到 $\delta_{0,20^\circ\text{C}}=0.198$, $\delta_{0,30^\circ\text{C}}=0.170$.

恒定压力下, 气体在液体中的本生系数与温度之间的关系, 通常符合指数关系式. 在温度变化范围

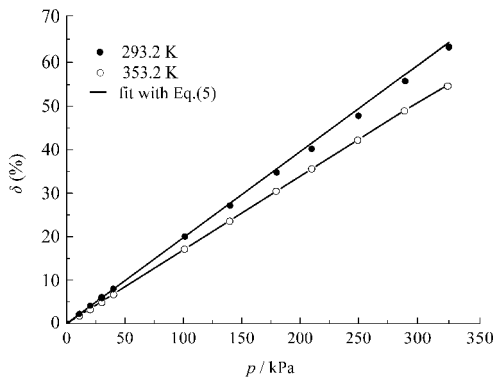


图 2 气相压力与空气在 500cSt 二甲基硅油的本生溶解度的关系

Fig.2 Relationship between Bunsen solubility of air in 500cSt silicone and pressure

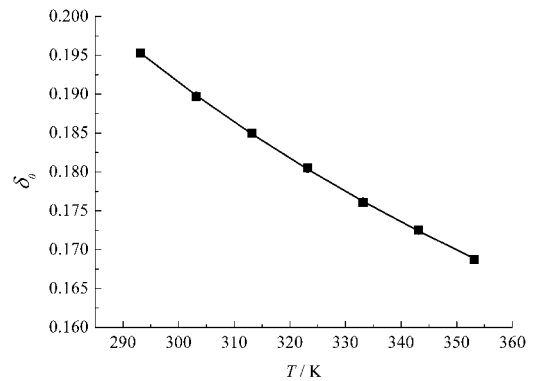


图 3 温度与本生系数

Fig.3 Bunsen coefficient versus the temperature

不大的情况下, 可采用两常数方程的形式表示, 即本生系数与温度间的关系为^[9]

$$\ln \delta_0 = a + b/T \quad (8)$$

其中 a 和 b 为实验常数, T 为温度, 单位 K. 保持压力为 101.3 kPa, 温度在 293.2–53.2 K 之间, 每间隔 10 K, 就测试一种 500cSt 二甲基硅油 (相对分子质量为 15840) 的平衡态, 通过实验数据计算出不同温度下的本生系数 δ_0 , 结果如图 3 所示.

用式(8)对图3中的实验数据进行关联, 得到 $a = -2.476$, $b = 250.8 \text{ K}$. 因此空气在 500cSt 二甲基硅油中的本生溶解度与压力和温度的关系可表示为

$$\delta = e^{-2.476 + \frac{250.8}{T}} \cdot p/p_0 \quad (9)$$

3.2 500cSt 二甲基硅油的摩尔分数溶解度

进一步建立本生溶解度 δ 与摩尔分数溶解度 x_A 的关系. 按定义

$$x_A = \frac{m_A/M_A}{m_A/M_A + m_{Si}/M_{Si}} = \frac{1}{1 + (M_A/M_{Si})(m_{Si}/m_A)} \quad (10)$$

式中: m_A, m_{Si} 分别为溶液中的空气、二甲基硅油的质量, M_A, M_{Si} 为空气、二甲基硅油的摩尔质量.

$$\frac{m_{Si}}{m_A} = \frac{\rho_{Si}(T)V_T}{\rho_{AO}V_A} = \frac{\rho_{Si}(T)}{\rho_{AO}} \delta^{-1} \quad (11)$$

其中 $\rho_{Si}(T)$ 表示在 101.3 kPa 下, 温度为 T 时二甲基硅油的密度; V_T 为二甲基硅油的体积; V_A 是空气在二甲基硅油中达到饱和状态时, 溶解的空气换算到标准状态下的体积, $\rho_{AO} = 1.29 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 是空气在标准状态下的密度. 考虑 500cSt 二甲基硅油的体积受到温度的影响, 密度与温度的关系为

$$\rho_{Si}(T) = \frac{\rho_{SiO}}{1 + \lambda_{VO}(T - T_{fl})} \quad (12)$$

其中 $\rho_{SiO} = 0.970 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 为 293.2 K 时二甲基硅油的密度. 于是空气摩尔分数浓度与温度和压力的关系为

表 1 空气在 500cSt 二甲基硅油中摩尔分数
Table 1 Experimental data of molar fraction of air in the 500cSt silicone oil

p/kPa	x_A	
	293.2 K	353.2 K
30	0.042	0.036
101.3	0.126	0.118
140	0.165	0.156
210	0.227	0.216
325	0.316	0.296

$$\begin{cases} x_A = \frac{M_{Si} [1 + \lambda_{VO}(T - T_{fi})] \rho_{AO} \delta}{M_A \rho_{SiO} + M_{Si} [1 + \lambda_{VO}(T - T_{fi})] \rho_{AO} \delta} \\ \delta = e^{-2.476 + \frac{250.8}{T}} \cdot p/p_0 \end{cases} \quad (13)$$

如忽略温度变化对液体密度的影响, 代入相关参数, 式(13)中的 x_A 可简化为 $x_A = \delta / (1.375 + \delta)$.

表 1 列出了图 2 中的部分实验数据换算成的摩尔分数 x_A 表达的溶解度.

图 4 给出 x_A 与 p 的关系曲线. 以亨利定律线作参考线, 可以看出溶液中空气的摩尔分数与气相压力呈明显的非线性关系.

考虑Krichevsky-Ilinskaya方程对轻气体在液体溶剂中有显著溶解度的情况有较好的适应性^[13]. 以 x_A 表示溶液中气体的摩尔分数, x_S 表示溶剂的摩尔分数, 以压力近似取代气相逸度, 则该方程可写为^[13]

$$\ln \frac{p}{x_A} = \ln H^0 - \frac{A}{RT} (1 - x_S^2) + \frac{p \bar{v}_A^\infty}{RT} \quad (14)$$

上式中 H^0 为气相压力趋向零时, 亨利常数 p/x_A 的极限值, \bar{v}_A^∞ 是无限稀释溶液中溶解的气体的偏摩尔体积, 同时忽略了硅油的饱和蒸汽压. 用该式对实验数据进行关联, 得到 $A = 1974 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; 温度 293.2 K 时 $H^0 = 672.5 \text{ kPa}$, 温度 353.2 K 时 $H^0 = 762.4 \text{ kPa}$. 图 4 表明实验数据能较好地用 Krichevsky-Ilinskaya 方

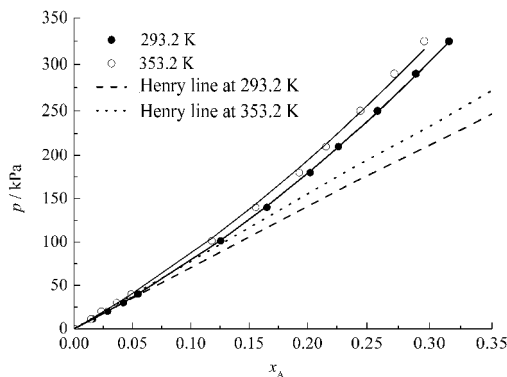


图 4 空气在 500cSt 二甲基硅油中的摩尔分数
Fig.4 Molar fraction (x_A) of air in the 500cSt silicone oil

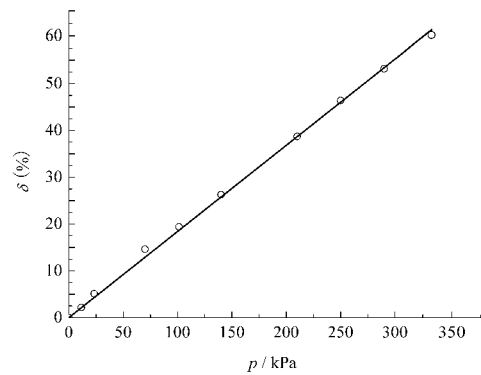


图 5 298.2 K 时 20cSt 二甲基硅油的本生溶解度
Fig.5 Bunsen solubility in 20cSt silicone at 298.2 K

程表达. 由于 $\ln H^0$ 的值在 293.2 和 353 K 时分别为 6.51 和 6.64, 可认为亨利系数是温度的弱函数. 而从后面的实验误差分析可知, $p \bar{v}_A^\infty / (RT) \ll 1$, 该项的作用可忽略.

3.3 20cSt 二甲基硅油的本生溶解度

利用该装置测量了 298.2 K 时 20cSt 二甲基硅油(相对分子质量 480)的空气溶解度. 在室温到 398.2 K 间, 该硅油的体积膨胀系数为 0.00104 K^{-1} , 298.2 K 时的相对密度为 0.950. 故 250 mL(293.2 K) 该硅油在 298.2 K 时体积为 251.3 mL, 质量为 238.735 g, 实验获得 298.2 K 时空气在该硅油中的本生溶解度与压力呈正比关系, 如图 5 所示. 从图 5 中得到系数 δ_0/p_0 为 0.00184 kPa^{-1} , 则 298.2 K 时, 空气的本生溶解度与气相压力的关系为

$$\delta = 0.186 p/p_0 \quad (15)$$

3.4 液压油的本生溶解度

按照上述溶解度测量原理及方法, 在温度为 298.2 K 时, 实验获得国产 32# 抗磨液压油中空气的本生溶解度与压力关系如图 6 所示.

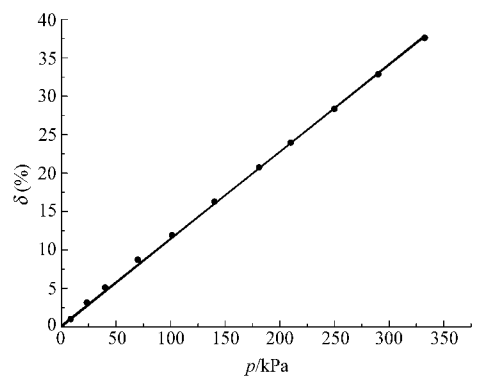


图 6 298.2 K 时国产 32# 抗磨液压油的本生溶解度
Fig.6 Solubility of air in Chinese 32# hydraulic oil at 298.2 K

图 6 中,斜率为 0.00114 kPa^{-1} ,则 298.2 K 时,空气在国产 32# 抗磨液压油中的本生溶解度与压力的关系为

$$\delta=0.116p/p_0 \quad (16)$$

4 结果分析与讨论

4.1 数据精度及可靠性分析

文献中没有空气在 500cSt 二甲基硅油及国产 32# 抗磨液压油中的溶解度数据报道. 对于液压油,文献[14]中报道,国外 Tellus12 号液压油 298.2 K 时的本生溶解度 δ 等于 0.096,与实验获得的国产 32# 抗磨液压油的溶解度相比,相差 0.02. 对于二甲基硅油,文献[12]中报道,在 101.3 kPa 和 298.2 K 时,空气在 20cSt 二甲基硅油中的溶解量为 $0.168 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ (标准状态). 压力为 101.3 kPa 时,由本文式(15)可得该硅油中空气的本生溶解度 δ 为 0.186,相当于溶解量为 $0.196 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ (标准状态). 相比文献[12]中的溶解量,高出 14.3%.

气体溶解度测量中,实验数据差异的来源有几个方面. 实验结果的关联方法、压力及体积测量的误差、泄漏、气液相间未完全达到平衡态或是处于过饱和态等因素均会给溶解度数据带来误差. 通常情况下,不同方法的测量结果间有百分之十几的差异是正常的^[15].

为了提高测量结果的精度及可靠性,在实验中采取了一系列的措施. 对 500cSt 二甲基硅油采用关联后的表达式(9),计算实验测试过的温度及压力下的本生溶解度 δ ,比较计算结果与实测结果,最大相对误差约为 3.1%.

压力测量精度取决于传感器的测量精度,实验选用了精度较高的压力传感器,量程为 500 kPa ,测量精度为量程的 $\pm 0.05\%$,即 $\pm 0.25 \text{ kPa}$. 考虑了温度变化对液体体积的影响后,体积误差还取决于缸筒容积测量误差及液体取样误差. 缸筒容积测量误差来自于活塞位置和缸体内径测量误差,本文中的测量装置通过精密机械加工获得,误差低于 $\pm 0.02 \text{ mm}$,不到整个体积的 0.6%. 实验液体在温度 T_n 时取样,体积的最大取样误差为 0.25%.

为了确定空气在二甲基硅油中溶解的偏摩尔体积是否会影响到溶液的体积计算,在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,将 100 mL 的 500CS 二甲基硅油注入量程为 100 mL ,分辨率为 0.15% 的玻璃量具内;置于真空箱内 101.3 kPa 和 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 4 h 以上;再将真空箱内的温度升高

至 $180 \text{ }^\circ\text{C}$;高温下空气在二甲基硅油中的溶解度下降,透过玻璃量具,可观察到溶液内有气泡浮出. 保持温度不变,抽真空将压力降低到 2500 Pa (真空箱的最低压),此时观察到大量气泡由二甲基硅油内浮出. 2 h 后溶液中已无气泡浮出,保持高温与低压力 12 h 后,将真空箱恢复至 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 101.3 kPa ,立即对比实验前后液体的体积. 结果表明,除气前后硅油的体积变化小于量具的分辨率 0.15 mL . 用(9)式进行粗略估算:已知二甲基硅油注入的量为 0.006 mol ,除气前溶解了约 $8.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 空气,除气后溶液中溶解了约 $2 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 空气,溶液的体积变化小于 0.15 mL ,由此估算出空气在 500cSt 二甲基硅油中溶解的偏摩尔体积小于 $1.78 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. 在溶解度测量实验中,硅油体积为 250 mL ,最大压力 325 kPa 时溶解空气最多,约 0.007 mol ,溶液的体积变化应小于 1.25 mL ,由此引起的溶解度测量误差不到 0.5%. 而 2.3 节的计算表明,温度变化引起二甲基硅油的体积变化是显著的.

为了避免产生泄漏,每次实验后,对实验装置进行气密性检查. 将活塞移动到初始位置,摇晃液体获得平衡态,压力稳定后,比较前后的压力,其差值不到 $\pm 0.2 \text{ kPa}$,低于压力传感器的测量精度,表明实验过程中未发生泄漏现象.

气液两相间未达到平衡状态时,实验获得的溶解度与平衡状态的溶解度存在差异. 在静止液体的情况下,特征扩散长度 l ,特征扩散时间 t ,和气体溶解时的扩散系数 D 的关系是 $D=l^2/t$. 298.2 K 时二甲基硅油的扩散系数 $D \approx 1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[16],如将缸筒内装入 250 mL 二甲基硅油时的深度 33.1 mm 作为特征长度,则特征时间长达约 190 h ,为实验所不能接受. 实验时通过反复摇晃液体,使平衡时间大大缩短. 一般如 2 h 内压力的变化值小于 0.1 kPa 时,视为已达平衡态. 试验结果表明,如将‘平衡态’延长 48 h,气相压力的变化值低于 $\pm 0.2 \text{ kPa}$. 由此引起的误差不到 2%.

综合上述的分析结果,实验获得的数据是可靠的,其相对误差小于 6%.

4.2 溶解度分析与讨论

在实验参数范围内,500cSt 二甲基硅油中溶解气体的本生溶解度与气相压力呈较好的线性关系. 用摩尔分数表达的溶解度在 325 kPa 压力下高达 30%,与气相压力呈非线性关系. 对比图 2 和图 5,相近的温度下,20cSt 与 500cSt 二甲基硅油的本生

溶解度相差仅有 4.6%, 而上述分析的实验数据误差范围是 6%. 20cSt 二甲基硅油的相对分子质量为 480, 是 500cSt 型的相对分子质量 15840 的 1/33. 二甲基硅油的分子结构式为 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}—[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n—\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 其聚合度 n 如按基团 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 的相对分子质量 74 计算, 500cSt 二甲基硅油的 $n=214$, 20cSt 二甲基硅油的 $n=6$. 相对分子质量相差如此大, 而基团相同的聚合物溶剂, 对于非极性小分子溶质(空气)的本生溶解度相同. 这一事实说明这里决定溶解能力的是基团性质, 不是分子链^[13,17,18].

按平均场理论的概念, 小分子溶质在大分子溶剂中感受到的是由基团形成的、局部的相互作用能(化学势或逸度), 而不能感受到整个分子链的构型. 对于小分子溶质/大分子溶剂的系统, 可定义一个基于基团的摩尔分数浓度 x_A^* :

$$x_A^* = n_A / (n_A + n_{\text{SU}}) \quad (17)$$

这里 n_A 为空气摩尔数; n_{SU} 为溶剂基团的摩尔数. 由此得到 298.2 K 时, 20cSt 与 500cSt 二甲基硅油中溶解空气的摩尔分数及由(17)式关联值如图 7 所示.

图 7 表明, 用基于分子链基团的摩尔分数来表达分子量相差 30 余倍的二种二甲基硅油溶解空气的溶解度, 相同温度下, 溶解度相差仅有 4.7%, 在实验误差范围内, 而且与压力保持了较好的线性关系.

对于由稠化剂和润滑油所组成的润滑脂、合成润滑油以及含有多种添加剂的机床液压油等, 其分子量难以确定, 给摩尔分数的计算带来不确定性^[19-21]. 实验表明, 对于这类溶液本生溶解度是适宜的, 而且与空气的气相压力保持了较好的线性关系.

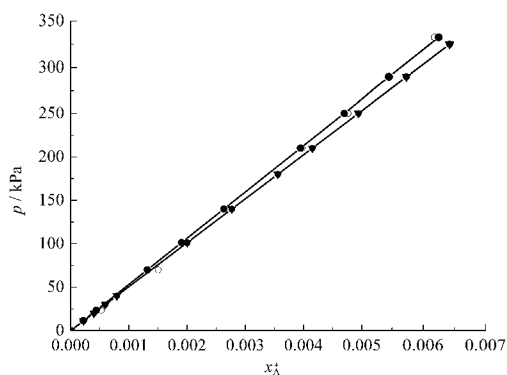


图 7 298.2 K 时 20cSt 及 500cSt 二甲基硅油的空气溶解度
Fig.7 Solubility of air in 20cSt and 500cSt silicone at 298.2 K

5 结 论

利用自制的溶解度实验装置, 在温度 293.2 及 353.2 K 和压力 0–350 kPa 范围内, 测量出空气在 500cSt 二甲基硅油中的本生溶解度, 以及温度 293.2–353.2 K 时的本生系数. 获得本生溶解度对压力和温度的依赖关系式. 获得温度 298.2 K 和压力 0–350 kPa 时, 空气在 20cSt 二甲基硅油及国产 32# 抗磨液压油中的本生溶解度. 上述结果为应用二甲基硅油的诸多工艺领域和液压系统工作介质的空化、空蚀损坏等问题的研究提供了基础数据和依据.

通过精度及可靠性分析, 得出实验测量的溶解度误差范围为 6%. 该装置具有操作简便及易判断气液相平衡状态的特点, 也适合于在其它场合测量无腐蚀性气体在液体中的溶解度.

以摩尔分数表示的 500cSt 二甲基硅油对空气的溶解度可用 Krichevsky-Ilinskaya 方程较好地关联. 发现分子量差异很大的两种二甲基硅油, 空气的本生溶解度近似相同. 提出分子链基团相同而聚合度不同的聚合物溶剂, 对于非极性小分子溶质具有相同的溶解性质, 因而采用基团摩尔数的摩尔分数来表达气体的溶解度更有利于实验数据的外推和工程应用. 对于分子量差别较大或是无法确定分子量的复杂溶剂(如液压油、润滑油等), 用本生溶解度来表示与气相压力的关系是适宜的.

References

- Son, Y.; Miler, K. B. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2002**, *40*: 2791
- Archer, L. A.; Ternet, D.; Larson, R. G. *Rheologica Acta*, **1997**, *36*: 579
- Kottke, P.; Scott, S. B.; Winer, W. O. *Journal of American Institute of Chemical Engineers*, **2005**, *51*(8): 2150
- Guo, G. Z.; Fan, Y. R.; Yang, H. Y. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, **2007**, *43*(7): 81 [郭关柱, 范毓润, 杨华勇. 机械工程学报, **2007**, *43*(7): 81]
- Chen, W.; Wang, C. W.; Ying, W. Y.; Jin, Y. L.; Wu, Y. X.; Lu, F. L. *Chemical Industry Times*, **2007**, *21*(1): 3 [陈文, 王存文, 应卫勇, 金亚利, 吴元欣, 鲁丰乐. 化工时刊, **2007**, *21*(1): 3]
- Huang, W. R. *Silicone and its synthetic products*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 [黄文润. 硅油及二次加工品. 北京: 化学工业出版社, 2004]
- Fogg, P. G. T.; Gerrard, W. *Solubility of gases in liquids*. New York: John Wiley & Sons, 1990, 6: 22
- Hua, C.; Xu, S. M.; Li, X. G.; Ma, P. S. *Journal of Tianjin University*, **2006**, *39*(6): 25 [华超, 徐世民, 李鑫钢, 马沛生. 天津大学学报, **2006**, *39*(6): 25]

- 9 Brass, I. J.; Kodama, Y.; Meares, P. *Journal of Physicals E: Scientific Instruments*, **1982**, **15**: 62
- 10 Fan, Y. R.; Guo, G. Z. An instrument of measuring solubility of gases in liquids. CN Patent, ZL200610053819.X. 2006 [范毓润, 郭关柱. 一种液体中的气体溶解度测试仪. 中国专利, ZL200610053819.X. 2006]
- 11 Eike, B.; Matthew, M. M.; Gernot, F.; Julie, L. *Limnology and Oceanography: Methods*, **2004**, **2**: 282
- 12 Huang, W. R. *Chinese Journal of Silicone Material*, **1994**, **41**(1): 1 [黄文润. 有机硅材料及应用, **1994**, **41**(1): 1]
- 13 Prausnitz, J. M.; Rudiger, N. L.; de Edmundo, G. A. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 3rd ed. Indianapolis: Prentice Hall PTR, 1998
- 14 Hayward, A. T. J. *Institute of Mechanical Engineers*, **1961**, **9**(4): 216
- 15 Wang, L. S. *Fluid phase equilibria and properties transfer in high pressure*. Beijing: Science Press, 2002 [王利生. 流体的高压相平衡与传递性质. 北京: 科学出版社, 2002]
- 16 Kottke, P. Ph. D. Dissertation. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2004
- 17 Shan, W. W.; Xu, J. J.; Zhang, L.; Tang, Y. J.; Yang, X. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(9): 1405 [单雯雯, 徐嘉靖, 张林, 唐永健, 杨向东. 物理化学学报, **2007**, **23**(9): 1405]
- 18 Chen, F. M.; Yu, L. *J. Tsinghua Univ. (Sci. & Tech.)*, **2000**, **40**(6): 17 [陈福明, 于磊. 清华大学学报(自然科学版), **2000**, **40**(6): 17]
- 19 Patterson, D.; Tewari, Y. B.; Schreiber, H. P.; Guillet, J. E. *Macromolecules*, **1971**, **4**(3): 356
- 20 Dellis, P.; Arcounmanis, C. *Proc. Engrs. Part J: Journal of Engineering Tribology*, **2004**, **218**: 157
- 21 Wu, H.; Fan, K. Z.; Li, J.; Ren, T. H.; Ji, K. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(6): 911 [吴华, 范开忠, 李晶, 任天辉, 及开元. 物理化学学报, **2007**, **23**(6): 911]