

气体在水中的溶解机理及溶解度方程*

付晓泰 王振平 卢双舫

(大庆石油学院勘探系, 安达 151400)

摘要 提出气体在水中的两种溶解机理——间隙填充和水合作用。推导出气体溶解度方程的一般形式。讨论了 Henry 常数与温度、压力、气体的水合平衡常数和气体的分子体积的关系。用甲烷溶解度的实验数据验证了上述理论, 结果表明, 在 20~160°C 和小于 60 MPa 条件下, 甲烷溶解度的理论计算值与实验值基本一致。

关键词 气体 甲烷 溶解 机理 溶解度方程

100 年以前, Henry 就总结出了低压下气体溶解的经验定律。但是, Henry 常数与温度、压力等因素的定量关系一直未见报道。在实验工作中人们还不得不根据需要进行有关的实验来获取高温、高压下气体的溶解度参数^[1~4]。尽管已有一些溶解度数据^[5,6]和根据实验数据拟合的气体溶解度多元回归方程^[4]报道, 但这些工作尚未对一些实验现象给出合理的解释, 如溶解度与温度、矿化度的关系等。

本文根据大量的实验事实, 提出气体在水中的两种溶解机理, 从理论上推导出具有一般意义的气体溶解度方程。

1 气体的溶解现象

根据大量的实验结果, 气体的溶解现象可归纳为: (1) 温度一定时, 溶解度随压力增大而增大, 但随着压力增大, 溶解度增加的幅度越来越小; (2) 压力一定时, 在一定的温度范围, 溶解度有一极小值; (3) 气体在盐溶液中的溶解度比在纯水中低得多; (4) 溶解度与气体分子的极性、分子中化学键的极性以及分子体积有关。

2 气体间隙填充溶解机理

2.1 基本假设

根据实验现象提出下述假设: (1) 水中分子之间存在着一定的间隙, 气体分子可以填充于这些间隙之中; (2) 当气体分子与水分子的性质相差较大(如甲烷与水分子), 气体不发生明显的水解作用时, 间隙填充对气体溶解度的贡献不能忽略; (3) 填充于间隙中的气体可以用气体的状态方程描述。

2.2 水中的有效间隙度

根据上述假设, 只要知道水的间隙度, 便可以根据气体的状态方程计算存留于水的间隙中的气体量。由于水的绝对间隙度难以确定, 为此, 提出有效间隙度的概念。定义: 一定温度时, 一定质量水中允许特定气体分子进入的那部分空间为该气体的有效间隙体积, 有效间隙体积与相应水的体积之比称为有效间隙度:

$$\varphi_i = \frac{V_j}{V_w}, \quad (1)$$

式中 V_j 为气体 i 的有效间隙体积, V_w 为水的体积。

所有气体中, He 的分子体积最小, 性质最接近理想气体。可以认为 He 不能进入的空间, 其它气体分子也不能进入。对所有气体而言, He 的有效间隙度最大, 且完全以间隙填充方式溶解于水中。因此, 可以选择 He 为参比气体, 利用 He 的溶解度数据来标定水的最大有效间隙度。根据 He 的溶解度数据^[3], 拟合得到最大有效间隙度与温度(℃)的关系

$$\varphi_m = 0.009\,696\,829 + 3.163\,917\,8 \times 10^{-5}t - 1.257\,929 \times 10^{-6}t^2 + 2.129\,631 \times 10^{-8}t^3. \quad (2)$$

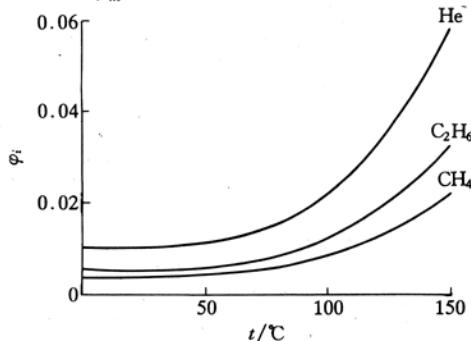


图 1 有效间隙度与温度的关系

对其它气体而言, 只需对 φ_m 进行分子体积校正, 即可计算物质 i 的有效间隙度

$$\varphi_i = \alpha_i \cdot \varphi_m, \quad (3)$$

式中 α_i 称为分子体积校正系数, 其值等于 He 与气体 i 的 van der Waals 体积之比

$$\alpha_i = \frac{b_{He}}{b_i}, \quad (4)$$

计算了不同温度下 3 种气体的有效间隙度, 结果见图 1.

2.3 气体间隙填充溶解度方程

设气体分子的 van der Waals 体积为 b_m (m^3/mol), 根据 van der Waals 处理实际气体的思想, 修正后的气体状态方程为

$$p(V_j - n_j b_m) = n_j RT, \quad (5)$$

式中 n_j 为存留于水的间隙空间中气体的量(mol), V_j 为水的有效间隙体积。由于

$$V_j = \varphi_i \cdot V_w, \quad (6)$$

由(5)和(6)式解得

$$n_j = \frac{pV_j}{RT + b_m p} = \frac{p\varphi_i \cdot V_w}{RT + b_m p}, \quad (7)$$

上式即为气体 i 的间隙填充溶解度方程。

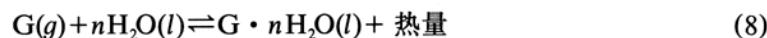
3 气体水合作用溶解机理

3.1 气体的水合作用

根据温度较低时气体的溶解度随温度升高而降低的现象认为, 气体分子与水分子存在着相互作用。不同的气体分子, 这种作用的强度和方式可能有所不同, 本文把这些作用统称为

水合作用。水合作用是气体溶解在水中的另一重要原因。

设在一定温度和压力下，气体与水形成水合分子，在水中存在下列平衡



尽管某些气体在室温下水合作用程度很低，但一定存在。例如甲烷在常年冻土中就可以形成气水合物气藏，并被认为是未来的重要能源^[7]。根据化学平衡原理，温度越低，压力越高，生成的水合分子越多，表现出溶气量越大。

3.2 气体水合溶解度方程

设气体 i 在一定温度、压力下达到溶解平衡。由于水是大量的，水的浓度近似为常数，(8)式的平衡常数可表示为

$$K_p = \frac{[G \cdot nH_2O]}{p} = \frac{N_h}{N_m \cdot V_w \cdot p}, \quad (9)$$

式中 N_m 为 Avogadro 常数， N_h 为水合分子数。故

$$N_h = N_m \cdot V_w \cdot p \cdot K_p, \quad (10)$$

显然，在一定质量水中以水合方式溶解的气体量为

$$n_h = \frac{N_h}{N_m} = V_w \cdot p \cdot K_p, \quad (11)$$

(11) 式称为水合溶解度方程。 n_h 表示水合作用对气体溶解度的贡献。

4 气体总溶解度方程

由于水中的间隙度很小，水合分子中溶质气体所占的体积不能忽略。设水合气体占据的间隙空间为 V_h ，则剩余间隙空间为

$$V_{js} = V_j - V_h = \varphi_i V_w - N_h b_i, \quad (12)$$

由于填充于间隙中的气体量只与 V_{js} 有关，故将(7)式中的 V_j 换成 V_{js} ，得到

$$n_j = \frac{pV_{js}}{RT + b_m p} = \frac{p}{RT + b_m p} (\varphi_i V_w - N_h b_i), \quad (13)$$

将(11)式与(13)式相加，得气体总溶解量

$$n = n_j + n_h = \frac{p}{RT + b_m p} (\varphi_i V_w - N_h b_i) + V_w p K_p, \quad (14)$$

将(10)式代入上式，整理得

$$n = V_w \left(p K_p + \frac{p \varphi_i}{RT + b_m p} - \frac{b_m p^2 K_p}{RT + b_m p} \right). \quad (15)$$

显然，以摩尔浓度表示的溶解度为

$$c = \frac{n}{V_w} = \left(K_p + \frac{\varphi_i}{RT + b_m p} \right) p - \frac{b_m p^2 K_p}{RT + b_m p}, \quad (16)$$

上式中 p , b_m 和 c 的量纲分别为 Pa, m^3 和 mol/m^3 .

在工业中, 气体的溶解度常以标准状态下气体的体积与水的体积分数之比来表示, 故上式也可写成

$$R_s = 0.0224 \left[\left(K_p + \frac{\varphi_i}{RT + b_m p} \right) p - \frac{b_m p^2 K_p}{RT + b_m p} \right], \quad (17)$$

如果以单位质量水溶解气体的量来表示溶解度, 只需将(16)和(17)式分别除以水的密度

$$c_m = \frac{n}{m} = \frac{n}{V_w d} = \frac{c}{d} (\text{mol}/\text{t}), \quad (18)$$

$$R_m = \frac{R_s}{d} (\text{m}^3/\text{t} \text{ 或 } \text{mL/g}). \quad (19)$$

(16)~(19)式是具有普遍意义的理论溶解度公式, 可以在较宽的温度、压力条件下应用.

水的密度前人已精确测定^[8], 为了实现在计算机上计算, 拟合了水的密度与温度($^\circ\text{C}$)的精确关系式:

$$d = 0.998\ 573 + 6.499\ 336 \times 10^{-5} t - 7.998\ 693 \times 10^{-6} t^2 + 4.451\ 007 \times 10^{-8} t^3 - 1.235\ 749 \times 10^{-10} t^4, \quad (20)$$

该方程的回归系数为 0.999 93. 从表 1 可知, (20)式完全可以用于有关的计算.

表 1 水的密度计算值与文献值^[8]的比较

$t/^\circ\text{C}$	d 计算值	d 文献值	$t/^\circ\text{C}$	d 计算值	d 文献值
0	0.999 85	0.999 84	80	0.971 59	0.971 80
10	0.999 75	0.999 73	90	0.965 25	0.965 31
20	0.998 29	0.998 23	100	0.958 52	0.958 35
30	0.995 71	0.995 67	110	0.951 37	
40	0.992 19	0.992 21	120	0.943 76	
50	0.987 90	0.988 04	130	0.935 62	
60	0.982 97	0.982 31	140	0.926 84	
70	0.977 51	0.977 79	150	0.917 29	0.917 30

5 结果与讨论

5.1 气体溶解度方程与 Henry 定律的关系

从(16)式可见, 气体在水中的溶解度由 3 项构成. 令

$$k_2 = \frac{\varphi_i}{RT + b_m p}, \quad k_3 = \frac{b_m p K_p}{RT + b_m p},$$

则(16)式可写成 Henry 定律的形式

$$c = (K_p + k_2 - k_3)p = kp, \quad (21)$$

式中 $k = K_p + k_2 - k_3$. 显然 k 为经典意义上的 Henry 常数. 下面以甲烷为例讨论各项的贡献.

甲烷的 van der Waals 体积为 $4.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, K_p 在 $0 \sim 160^\circ\text{C}$ 范围内为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$

数量级。1 大气压为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 故 k_3 约为 K_p 的 $1/RT$, 说明在低压范围 k_3 可以忽略。第二项, 由图 1 可见, φ_i 在 10^{-2} 数量级, 所以 k_2 与 K_p 约在同一数量级, 故对甲烷而言, 无论高压还是低压, 第二项都不能忽略。因此, 低压范围, 甲烷的溶解度可用下式计算

$$c = (K_p + k_2) = k' p, \quad (22)$$

由(21)和(22)式可以导出 k' 与 k 的比值

$$r = \frac{k'}{k} = 1 + \frac{b_m K_p}{K_p RT + \varphi_i} \cdot p, \quad (23)$$

r 表示忽略 k_3 带来的偏差。由(23)式可见, 当温度一定时 $\frac{b_m K_p}{K_p RT + \varphi_i}$ 为常数, 故 r 与 p 成正比。

计算结果见图 2。显然, 温度越低, 压力越高, 忽略 k_3 引起的偏差越大。

当气体 i 是极性分子时, 必有 $K_p \gg k_2$, (21)式近似为

$$c = (K_p - k_3) p. \quad (24)$$

当压力较低时, k_3 仍可忽略。这时 $c = K_p p$, Henry 定律仍然成立。这时的 Henry 常数实质上等于气体 i 的水合平衡常数。

5.2 两种溶解机理对溶解度的贡献

图 3 是由(11)和(13)式计算的 1 MPa 压力下甲烷的水合溶解度和间隙填充溶解度对总溶解度的贡献。从图 3 可见, 两种溶解度在同一数量级, 溶解度的最低点在 85°C 附近, 这与实验结果是一致的。

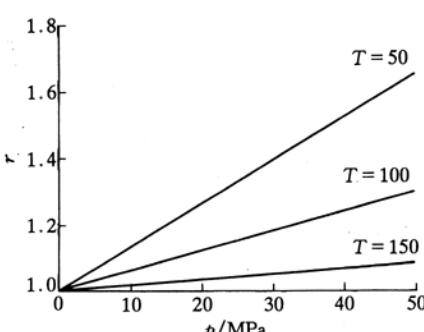


图 2 k'/k 与压力的关系

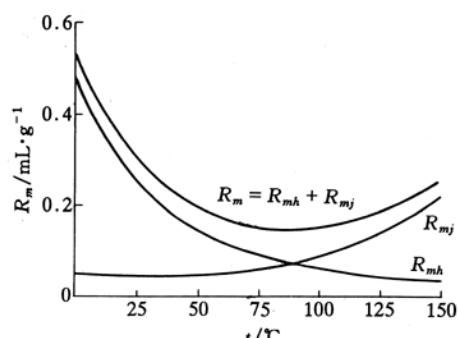


图 3 两种溶解机理对甲烷总溶解度的贡献(1 MPa)

5.3 溶解度方程的验证

根据研究, 甲烷的水合平衡常数与温度的关系可表示为

$$\ln K_p = \frac{2133.89}{T} - 18.561 \quad (25)$$

或

$$K_p = e^{-18.561} \cdot e^{2133.89/T}, \quad (26)$$

将(25)式代入(16)~(19)式, 即可计算任何温度、压力下甲烷的溶解度。表 2 是甲烷溶解度理论计算值与实验值^[6]的比较。从表 2 可见, 在 20~160°C, 压力小于 60 MPa 范围内, 理论结果与实验结果基本一致。证明由溶解机理导出的溶解度方程合理、可靠。

表 2 甲烷溶解度理论计算值与实验值的比较 (mL/g 或 m^3/t)^{a)}

压力 ($\times 101.3$ /kPa)	20°C		40°C		60°C		80°C		100°C		120°C		140°C		160°C	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
25	0.81	0.75	0.56	0.60	0.42	0.49	0.37	0.45	0.37	0.43	0.43	0.46	0.55	0.52	0.73	0.65
50	1.56	1.50	1.07	1.10	0.81	0.93	0.71	0.86	0.72	0.84	0.84	0.89	1.07	1.06	1.41	1.24
100	2.88	2.43	1.99	1.95	1.52	1.70	1.33	1.57	1.35	1.58	1.58	1.69	2.01	1.94	2.67	2.39
150	4.02	3.15	2.78	2.55	2.13	2.26	1.87	2.12	1.91	2.15	2.24	2.37	2.86	2.73	3.79	3.45
200	5.00	3.78	3.48	3.05	2.67	2.75	2.35	2.63	2.41	2.71	2.83	2.96	3.62	3.41	4.81	4.10
250	5.87	4.20	4.09	3.47	3.16	3.13	2.78	2.99	2.85	3.14	3.46	3.47	4.30	3.95	5.73	4.77
300	-	-	4.64	3.86	3.59	3.49	3.16	3.39	3.26	3.58	3.84	3.96	4.93	4.51	6.58	5.42
400	-	-	5.56	4.55	4.32	4.17	3.83	3.97	3.95	4.18	4.67	4.72	6.02	5.46	8.62	6.70
500	-	-	6.32	4.96	4.92	4.58	4.37	4.46	4.53	4.71	5.37	5.30	6.94	6.21	9.32	7.83
600	-	-	6.95	5.39	5.43	5.04	4.84	4.88	5.03	5.18	5.97	5.84	7.73	6.92	10.40	8.60

a) a 为计算值, b 为文献[6] 的实验值

5.4 对实验现象的解释

从(16)式可见, 第二项分母中含压力变量 p , 第三项分子中含 p^2 . 故温度一定时, 气体溶解度只有在低压下才服从 Henry 定律. 当压力升高时, 溶解度曲线必然偏向压力轴. 图 4 是 60°C 条件下, 甲烷溶解度的理论曲线, 与实验结果十分接近.

当压力一定时, 由于不同温度下两种溶解机理对气体溶解度的贡献不同, 必造成溶解度 -

温度曲线上有一极小值(图 3).

气体分子的极性影响到 K_p , K_p 越大, 溶解度越大.

当气体的极性相近时(如烃类气体), 则溶解度与分子的体积有关. 分子的体积越大, 有效间隙度越小, 溶解度越小. 这就是烃类气体的溶解度有甲烷 > 乙烷 > 丙烷 > 丁烷^[1] 的原因.

无机盐对气体溶解度的影响可定性解释为由于无机盐占据了部分间隙, 使气体的有效间隙度减小, 从而使溶解度降低. 关于无机盐影响气体溶解度的理论关系还有待进一步研究.

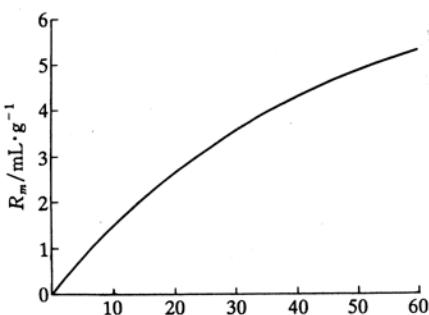


图 4 60°C 条件下, 甲烷溶解度与压力的关系

6 结论

- (1) 间隙填充和水合作用是气体能够溶解于水中的根本原因.
- (2) 根据气体间隙填充和水合作用溶解机理导出的气体溶解度方程可以解释所有的实验现象.
- (3) 从理论上讲, 只要知道气体的水合常数与温度的关系, 就可以计算高温、高压下气体的溶解度. 甲烷溶解度计算结果与文献记录的实验数据相吻合.
- (4) 揭示了 Henry 常数实质上与气体的水合常数、分子体积、温度和压力有关. 经典的 Henry 定律只是本文(16)式在低压下的一种特例.

参 考 文 献

- 1 McAuliffe C D. Oil and gas migration-chemical and physical constraints. AAPG, 1979, (5): 761~781
- 2 Colin Barker. Developent of abnormal and subnormal pressures in reservoirs containing bacterially generated gas. AAPG, 1987, (11): 1 404~1 413
- 3 Namiot A, Skripka V, Ashmyan, K. Influence of Water-dissolved salt upon methane solubility under the temperatures 50 to 350 degrees C. Geokhimiya (Moscow), 1979, (1): 147~149
- 4 郝石生, 张振英. 天然气在地层水中的溶解度变化特征及地质意义. 石油学报, 1993, (2): 12~21
- 5 Коган В Б, Фридман В М. Справочник по растворимостм, Том I. Москва: Издательство академии Наук СССР, 1961. 83
- 6 Намиот А Ю, Бондарева М М. Растворимость газов в воде под давлением. Государственное научно-техническое издательство нефтяной и торно-топливной литературы, 1963. 38, 55, 56
- 7 史 斗, 孙成权, 朱岳年. 国外天然气水合物研究进展, 兰州: 兰州大学出版社, 1992
- 8 罗澄源. 物理化学实验. 北京: 人民教育出版社, 1980: 330