

**А.В. Троценко\***, **А.В. Валякина\*\***

Одесская государственная академия холода, ул. Дворянская, 1/3, 65026, г. Одесса, Украина

\*e-mail: trotalex@rambler.ru

\*\*e-mail: avaliakyna@rambler.ru

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ГЕНРИ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

*Выполнен анализ существующих данных по константам Генри для растворимости газов в воде. На примере кубических уравнений состояния показано влияние их вида на точность определения константы Генри. Обоснована необходимость использования подгоночного параметра для нахождения надёжного значения константы Генри из единого уравнения состояния. Исследована зависимость подгоночного параметра от растворимости, давления и температуры. В качестве примера рассмотрены системы гелий-кислород, водород-аргон.*

**Ключевые слова:** Растворимость газов в жидкостях. Константа Генри. Уравнения состояния. Системы гелий-кислород, водород-аргон.

**A.V. Trotsenko, A.V. Valiakina**

## HENRY'S CONSTANT DETERMINATION ON THE BASE OF CUBIC EQUATIONS OF STATE

*Existing data of Henry's constants for gases solubility in water has been analyzed. Influence of cubic equations of state on Henry's constant determination accuracy has been demonstrated. Necessity of adjustable parameter use to find a reliable value of Henry's constant from the united equation of state has been proved. The adjustable parameter dependence on solubility, pressure and temperature has been investigated. As an example the following systems have been examined: helium-oxygen, nitrogen-argon.*

**Keywords:** Solubility of gases in liquids. Henry's constant. Equations of state. Helium-oxygen, hydrogen-argon systems.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Константа Генри играет важную роль в теории разбавленных растворов. Она широко используется для решения разнообразных задач экологии. На основе данной константы, прежде всего, рассчитывается растворимость газов в жидкостях. С её помощью определяется стандартное состояние растворённого вещества, когда при заданных значениях температуры и давления этот компонент и раствор находятся в разных агрегатных состояниях [1]. Константа Генри применяется также при решении разнообразных задач разделения газовых смесей, например, при расчёте числа теоретических тарелок отпарной колонны [2].

Существует несколько способов задания этой константы, основанные на различных формулировках закона Генри и рассмотренные в работе [3]. В этой же работе представлены коэффициенты перевода, связывающие разные виды констант Генри.

Основной способ вычисления рассматриваемой константы сводится к обработке экспериментальных данных по растворимости, используя выбранное аналитическое представление закона Генри. Разработаны

также молекулярно-статистические методы расчёта данной константы [4]. В обоих подходах, однако, часто не анализируется возможность применения этого закона, имея в виду ограничение, обусловленное концентрационным диапазоном применимости модели разбавленного раствора.

Возможен отличный от представленных выше путь определения константы Генри, основанный на применении единого уравнения состояния (ЕУС) смеси. Выполненный нами информационный поиск не выявил примеров такого подхода. Поэтому априори неясна его эффективность при решении задачи фазового равновесия для случая растворимости газа в жидкости. Вместе с тем видны его преимущества, так как для решения этой задачи не требуется использовать какие-либо модели растворов, в том числе и разбавленных растворов. И в то же время имеются строгие аналитические соотношения для расчёта характеристик моделей растворов, включая константу Генри. Это даёт возможность употребить существующие базы данных по константам Генри для вычисления подгоночных параметров ЕУС, обеспечивающих адекватное описание растворимости газа в жидкости.

Главная задача настоящей работы заключается в исследовании вопросов, связанных с определением констант Генри по кубическим уравнениям состояния. В частности, это касается изучения влияния вида уравнения состояния и правил комбинирования его параметров на значения рассматриваемой константы.

## 2. АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО КОНСТАНТАМ ГЕНРИ

Цель этого анализа — установить ориентировочный диапазон погрешности существующих данных по константам Генри  $k_H$ . Таких значений в литературе не обнаружено, но они являются необходимыми для выполнения требований к ЕУС при решении задачи растворимости. За основу для анализа взята база данных по величине  $k_H$  для водных растворов при давлении  $p \approx 0,1$  МПа и температуре  $T = 298,15$  К [3]. Эта база содержит взятые из 250 литературных источников около 2200 данных для более 900 газов.

В настоящей работе форма представления константы  $k_H$  выбрана, как это отмечено в работе [1], исходя из предложенной в ней формулировки закона Генри. В соответствии с ней

$$k_H = p/x, \quad (1)$$

где  $x$  — мольная доля растворённого газа в жидкости;  $p$  — давление смеси.

Обработанные результаты выборки для водных растворов из данных [1,3] и используемых в низко-температурной технике газов приведены в табл. 1. При проведении выборки учитывалось наличие для веществ параметров используемых далее кубических уравнений состояния (КУС).

**Таблица 1.** Пределы изменения констант Генри для растворимости газов в воде при нормальных условиях

Газ	$k_H$ , МПа		$\Delta$ , МПа	$\delta$ , %
	min	max		
O <sub>2</sub>	4313	4673	3,60·10 <sup>2</sup>	7,70
H <sub>2</sub>	7189	7194	5,00·10 <sup>0</sup>	0,07
N <sub>2</sub>	8627	9192	5,65·10 <sup>2</sup>	6,15
CH <sub>4</sub>	609	5781	5,17·10 <sup>3</sup>	89,46
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	510	3115	2,61·10 <sup>3</sup>	83,63
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1144	1193	4,90·10 <sup>1</sup>	4,107
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3738	4005	2,67·10 <sup>2</sup>	6,67
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1144	5098	3,95·10 <sup>3</sup>	77,56
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	6923	7098	1,75·10 <sup>2</sup>	2,47
He	14756	15155	3,99·10 <sup>2</sup>	2,63
Ne	12461	12524	6,30·10 <sup>1</sup>	0,50
Ar	4005	4154	1,49·10 <sup>2</sup>	3,59
Xe	1304	1317	1,30·10 <sup>1</sup>	0,99
CO <sub>2</sub>	125	181	5,60·10 <sup>1</sup>	30,94
NH <sub>3</sub>	0,07	0,56	0,49·10 <sup>0</sup>	87,50

Колонки min и max этой таблицы содержат соответственно наименьшую и наибольшую величины  $k_H$  для

растворённого газа. В столбцах  $\Delta$  и  $\delta$  помещены абсолютные и относительные разбросы для константы Генри. Значения  $\delta$  отнесены к максимальной величине  $k_H$ .

Из табл. 1 следует, что разброс константы  $k_H$  может достигать нескольких порядков (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub>). Нулевым отклонениям соответствуют случаи, когда приведённое в базе данных значение для газа является единственным, и их не следует принимать во внимание при формировании выводов проводимого анализа. Необходимо также подчеркнуть существенную зависимость величины  $k_H$  от рода растворённого вещества.

Таким образом, результат расчёта константы  $k_H$  на основе ЕУС можно, по-видимому, считать удовлетворительным, если он находится внутри интервала (min, max) или незначительно выходит за его пределы.

## 3. РАСЧЁТ КОНСТАНТ ГЕНРИ ПО КУБИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМ СОСТОЯНИЯ

Кубические уравнения состояния в настоящее время являются наиболее распространённой формой ЕУС, используемой для моделирования термодинамических свойств смесей. В этой работе представлены результаты апробации двух видов КУС: уравнения состояния Редлиха-Квонга-Вильсона (РКВ) [5] и трёхпараметрического уравнения (ТКУС) [6,7]. Выбор этих КУС диктовался в первую очередь наличием их параметров для исследуемых газов и воды, а также соответствующего программного обеспечения.

Тестируемые кубические уравнения состояния РКВ и ТКУС, соответственно, запишем как

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}, \quad (2)$$

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+c)}, \quad (3)$$

где  $v$  — мольный объём смеси;  $T$  — температура;  $R$  — газовая постоянная;  $a(T)$  — температурная функция;  $b, c$  — параметры соответствующего уравнения состояния.

Расчётное соотношение для определения константы Генри, согласно [1], имеет вид:

$$\ln k_H(p, T) = \lim_{x \rightarrow 0} \ln \frac{f_2(p, T, x)}{x}, \quad (4)$$

где  $f_2$  — летучесть растворённого газа при давлении и температуре смеси. Как видно из выражения (4), дробь в правой его части имеет в заданном пределе неопределённость вида 0/0, которая легко раскрывается исходя из выражения для вычисления летучести компонента смеси [8]. Для определения константы  $k_H$  из ЕУС в общем случае используем выражение:

$$\ln k_H(p, T) = \ln \frac{RT}{v} + \int_v^{\infty} \left[ \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial p}{\partial N_2} \right)_{T, V, M_1} - \frac{1}{v} \right] dV,$$

где  $V$  — полный объём системы;  $N$  — число молей компонента. Здесь и далее нижние индексы 1 и 2 будут относить рассматриваемую величину, соответственно, к растворителю и растворённому веществу.

Конкретные выражения для выбранного ЕУС могут быть получены при заданных правилах комбинирования его соответственных коэффициентов и функций. Для обозначенных одинаковыми символами параметров уравнений РКВ и ТКУС, как правило, используются соотношения:

$$a_m(T, x) = a_1(T)(1-x)^2 + 2x(1-x)\sqrt{a_1(T)a_2(T)} + a_2(T)x^2; \quad (6)$$

$$b_m = b_1(1-x) + b_2x. \quad (7)$$

Параметр  $c$  в уравнении ТКУС для раствора рассчитывается из правила:

$$c_m = c_1(1-x) + c_2x. \quad (8)$$

В соотношениях (6)-(8) нижний индекс  $m$  означает, что рассматриваемая величина характеризует смесь.

При заданных правилах комбинирования (6)-(8) выражение (5) для используемых видов уравнений РКВ и ТКУС, соответственно, записывается в виде:

$$\ln k_H(p, T) = \ln \frac{RT}{v_1 - b} - \frac{b_2}{b_1} \left( \frac{pv_1}{RT} - 1 \right) - \frac{a_1}{b_1} \left( 2 \cdot \frac{\sqrt{a_1 a_2}}{a_1} - \frac{b_2}{b_1} \right) \ln \left( 1 + \frac{b_1}{v_1} \right), \quad (9)$$

$$\ln k_H(p, T) = \ln \frac{RT}{v_1 - b} + \frac{b_2}{v_1 - b_1} - \frac{a_1 c_2}{c_1} \frac{1}{v_1 + c_1} - \frac{a_1}{c_1} \left( 2 \cdot \frac{\sqrt{a_1 a_2}}{a_1} - \frac{c_2}{c_1} \right) \ln \left( 1 + \frac{c_1}{v_1} \right). \quad (10)$$

Расчёт константы Генри из выражений (9), (10) не представляет сложностей, но требует применения процедуры определения объёма при известных значениях давления и температуры. В идеальном случае, т.е. при использовании правил комбинирования (6)-(8), адекватное значение величины  $k_H$  может быть найдено только по данным о компонентах.

Результаты вычислений константы Генри на основе анализируемых моделей ЕУС представлены в табл. 2.

Во второй колонке табл. 2 указаны опорные значения параметра  $k_H$ , взятые как середина интервала его изменения, представленного в табл. 1. Для уравнений состояния ТКУС и РКВ в табл. 2 приведены величины этого параметра, вычисленные, соответственно, из выражений (9), (10).

Из сравнения данных табл. 2 следует, что расчётные значения параметра  $k_H$ , определённые по данным

только о чистых компонентах, существенно зависят от вида используемого ЕУС и значительно отличаются от опорных величин. Аномально большое значение  $k_H$ , полученное по уравнению РКВ для гелия, может быть объяснено особенностями поведения этого ЕУС при температурах окружающей среды [9]. Из тестированных кубических уравнений состояния предпочтение следует отдать ТКУС как модели, обеспечивающей лучшее согласование с опорными данными. Для неё в случае аммиака значение  $k_H$  даже попадает в интервал, определённый в табл. 1, а в случае диоксида углерода оно близко к его верхней границе.

**Таблица 2.** Значения констант Генри для растворимости газов в воде

Газ	$k_H$ , МПа	ТКУС		РКВ	
		$k_H$ , МПа	$\xi$	$k_H$ , МПа	$\xi$
O <sub>2</sub>	4,493·10 <sup>3</sup>	4,201·10 <sup>5</sup>	1,728	5,105·10 <sup>7</sup>	2,523
H <sub>2</sub>	7,192·10 <sup>3</sup>	5,963·10 <sup>5</sup>	1,981	1,881·10 <sup>8</sup>	6,772
N <sub>2</sub>	8,910·10 <sup>3</sup>	4,473·10 <sup>7</sup>	3,064	1,635·10 <sup>10</sup>	5,211
CH <sub>4</sub>	3,195·10 <sup>3</sup>	6,974·10 <sup>5</sup>	1,548	3,326·10 <sup>8</sup>	2,112
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,813·10 <sup>3</sup>	4,002·10 <sup>5</sup>	1,293	1,861·10 <sup>9</sup>	1,687
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,169·10 <sup>3</sup>	1,467·10 <sup>5</sup>	1,292	4,605·10 <sup>8</sup>	1,727
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,872·10 <sup>3</sup>	3,021·10 <sup>6</sup>	1,262	3,940·10 <sup>11</sup>	1,663
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3,121·10 <sup>3</sup>	1,581·10 <sup>8</sup>	1,347	5,923·10 <sup>14</sup>	1,757
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	7,010·10 <sup>3</sup>	3,726·10 <sup>8</sup>	1,281	3,354·10 <sup>17</sup>	1,728
He	1,496·10 <sup>4</sup>	3,355·10 <sup>3</sup>	0,822	7,682·10 <sup>7</sup>	5,524
Ne	1,249·10 <sup>4</sup>	2,203·10 <sup>4</sup>	1,143	6,250·10 <sup>4</sup>	1,311
Ar	4,080·10 <sup>3</sup>	4,081·10 <sup>5</sup>	1,713	3,034·10 <sup>7</sup>	2,340
Xe	1,311·10 <sup>3</sup>	4,172·10 <sup>4</sup>	1,219	3,432·10 <sup>7</sup>	1,590
CO <sub>2</sub>	1,527·10 <sup>2</sup>	2,000·10 <sup>3</sup>	1,170	7,960·10 <sup>5</sup>	1,521
NH <sub>3</sub>	3,163·10 <sup>-1</sup>	2,768·10 <sup>0</sup>	1,113	3,018·10 <sup>3</sup>	1,484

В дальнейшем только ЕУС ТКУС будет рассматриваться в качестве модели уравнения состояния. В общем случае, однако, опорные и расчётные значения даже для ТКУС отличаются на порядки. По этой причине целесообразно в модель ЕУС ввести подгоночный параметр  $\xi$ , обеспечивающий адекватное описание константы Генри.

Из анализа структуры выражений (9), (10), видно, что естественной и практически единственной в данном случае возможностью их корректировки является введение подгоночного параметра в коэффициент разнородного взаимодействия  $a_{12}$ , который в этих выражениях, согласно [8], задавался обычно используемым соотношением:

$$a_{12}(T) = \sqrt{a_1(T)a_2(T)}. \quad (11)$$

В рассматриваемом далее варианте коэффициент  $a_{12}$  определялся как

$$a_{12}(T) = \xi^4 \sqrt{[a_1(T)a_2(T)]^2}. \quad (12)$$

При использовании равенства (12) параметр  $\xi$

находится аналитически из выражений (9), (10) при заданном значении  $k_H$ . Его величина, соответствующая опорным данным, для анализируемых моделей ЕУС приведена в табл. 2.

Преобразование формулы (11) в выражение (12) объясняется использованным для уравнений ТКУС и РКВ видом температурных функций. Для  $i$ -го компонента эти функции в уравнениях ТКУС и РКВ, соответственно,

$$a_i(T) = a_c [1 + k_i (T_{ci}/T - 1)];$$

$$\alpha_i(T) = 4,934 [1 + k_i (T_{ci}/T - 1)] b_i,$$

где  $T_{ci}$ ,  $k_i$  — соответственно критическая температура и подгоночный параметр  $i$ -го компонента;  $a_c$  — параметр уравнения ТКУС, определяемый из критических условий.

Как видно из последних равенств, при температуре выше некоторой предельной температуры  $T_1$  значение температурной функции становится отрицательным. Этот факт является несущественным при расчёте термодинамических свойств чистых веществ, но приводит к появлению комплексных чисел в выражении (11) при аналогичных вычислениях для смеси. Данное обстоятельство необходимо учитывать, если одним из компонентов смеси является низкотемпературное вещество.

Величина  $T_1$  зависит от рода вещества и применяемого уравнения состояния. Так, при использовании уравнения ТКУС её значения для криогенных веществ составляют: гелий — 13,9; водород — 144; неон — 158,2; азот — 345 К.

Представление коэффициента разнородного взаимодействия в виде соотношения (12) приводит к его неоднозначности в некоторой области температур, избежать которой можно изменением либо соответствующего правила комбинирования, либо вида температурной функции, добиваясь её положительной определённости. Данная задача требует отдельного исследования.

Введение в модель уравнения состояния подгоночного параметра  $\xi$  делает актуальной задачу исследования его как функции растворимости, давления и температуры. Из выражения (10) вытекает, что подгоночный параметр  $\xi$  при фиксированных значениях давления и температуры не должен зависеть от величины растворимости. Однако, как следует из табл. 1, существует большой разброс экспериментальных растворимостей  $x$  и отвечающих им величин  $k_H$ . Поэтому представляет интерес определение по уравнению ТКУС предельных значений  $\xi$  для интервалов неопределённости константы Генри, представленных в табл. 1. Оно даёт возможность оценить чувствительность функции  $k_H(\xi)$ .

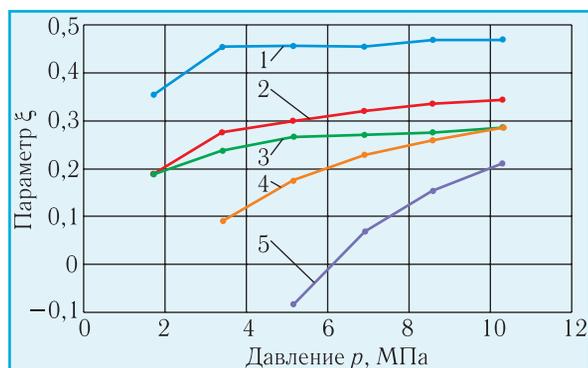
Результаты соответствующих вычислений функции  $k_H(\xi)$  приведены в табл. 3. В ней нижние индексы при параметре  $\xi$  определяют не его величину, а характеризуют значения константы Генри на границах интервала её неопределённости. Из данных этой табли-

цы следует, что имеется незначительный разброс значений  $\xi$  для каждого из веществ. Поэтому в первом приближении можно принять, что при фиксированных значениях температуры и давления величина  $\xi$  не зависит от погрешности определения растворимости.

**Таблица 3.** Предельные значения подгоночного параметра для растворимости газов в воде

Газ	$\xi_{\min}$	$\xi_{\max}$
O <sub>2</sub>	1,734	1,721
H <sub>2</sub>	1,981	1,980
N <sub>2</sub>	3,072	3,056
CH <sub>4</sub>	1,716	1,487
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,362	1,264
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,293	1,290
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,263	1,260
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,379	1,331
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,281	1,280
He	0,824	0,820
Ne	1,144	1,142
Ar	1,715	1,710
Xe	1,219	1,219
CO <sub>2</sub>	1,183	1,159
NH <sub>3</sub>	1,191	1,083

Более сложной является задача анализа зависимости параметра  $\xi$  от температуры и давления. Единственным способом на сегодняшний день представляется её исследование на конкретных смесях, для которых имеются экспериментальные данные по растворимости. В качестве иллюстрации возможных видов функции  $\xi(p, T)$  на рисунках 1 и 2 изображены изотермы для бинарных смесей, представляющих интерес для криогенной техники. Использованные для построения графиков исходные данные по растворимости заимствованы из работы [9].



**Рис. 1.** Зависимость параметра  $\xi$  от давления для системы гелий-кислород на изотермах: 1 — 77,35; 2 — 113,15; 3 — 103,15; 4 — 128,15; 5 — 143,15 К

Выявленные качественные закономерности в поведении функции  $\xi(p, T)$  сводятся к следующему:

1. Параметр  $\xi$  более чувствителен к изменению давления и температуры, чем к вариации растворимости.

2. На изотерме величина  $\xi$  в основном является монотонно возрастающей функцией давления. Для системы гелий-азот обнаружены неглубокие минимумы зависимости  $\xi(p)$  при малых значениях давлений.

3. На изобаре параметр  $\xi$  является монотонно возрастающей функцией температуры.

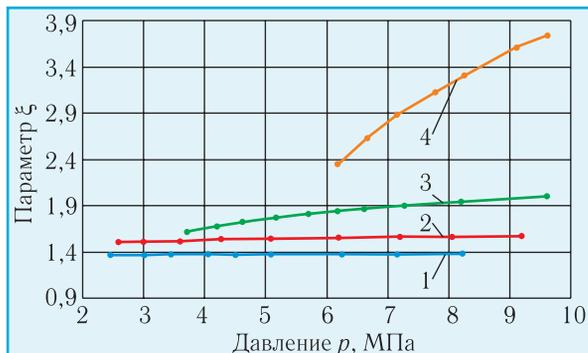


Рис. 2. Зависимость параметра  $\xi$  от давления для системы водород-аргон на изотермах: 1 — 87; 2 — 100; 3 — 120; 4 — 140 К

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования позволяют сделать следующие основные выводы.

1. Имеющиеся в литературе данные по растворимости газов в жидкостях указывают на возможный существенный разброс величины константы Генри.

2. При вычислении константы Генри по кубическому уравнению состояния только на основании характеристик компонентов погрешность результата во многом определяется видом использованного КУС.

3. Даже для наиболее точных моделей КУС необходима корректировка правил комбинирования путей введения подгоночных параметров.

4. Использованный в данной работе подгоночный параметр практически не зависит от погрешности определения величины растворимости газа в жидкости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кириллин В.А., Шейдлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. — М.: Энергия, 1980. — 288 с.
2. Акулов Л.А. Установки для разделения газовых смесей. — Л.: Машиностроение, 1983. — 215 с.
3. Sander R. Henry's law constants: <http://www.mpch-mainz.mpg.de/sander/res/henry/htm1>.
4. Термодинамика разбавленных растворов/ А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, И.М. Балашова и др. — Л.: Химия, 1982. — 240 с.
5. Wilson G.M. Vapour-liquid equilibria correlation by means of a modified Redlich-Kwong equation of state// Adv. Cryog. Eng. — 1964. — Vol. 9. — № 5. — P. 198-201.
6. Троценко А.В. Уравнение состояния технических газов// Технические газы. — 2002. — № 2. — С. 57-61.
7. Троценко А.В., Валякина А.В. Моделирование термодинамических свойств рабочих тел на основе трёхпараметрических кубических уравнений состояния// Холодильная техника и технология. — 2007. — № 2(106). — С. 38-42.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия. Ленингр. отд., 1982. — 592 с.
9. Справочник по физико-техническим основам криогеники/ М.П. Малков, И.Б. Данилов, А.Г. Зельдович и др. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 432 с.



**FRUNZE**  
ОСНОВАНО В 1896 ГОДУ

**20 лет на рынке АГКС,  
лучшее соотношение цена - качество!**

- Выпущено 200 станций 17 модификаций с общим количеством компрессоров 480 шт.;
- Производительность от 125 до 700 заправок в сутки;
- Диапазон входного давления от 0,5 до 17 атм;
- Полная комплектация по выбору Заказчика;
- Разные системы осушки, в том числе энергосберегающая короткоцикловая;
- Изготовление в "северном" исполнении;
- Натурные испытания на заводских стендах;
- Поставка в полной заводской готовности и минимальный срок ввода в эксплуатацию;
- Строительство объектов "под ключ";
- Пуско-наладка, гарантийное и послегарантийное обслуживание, обучение персонала.

**Метан**



**Постройте выгодный и надежный бизнес с АГКС производства ОАО "Сумское НПО им.М.В.Фрунзе"**

Украина, 40004, г.Сумы, ул.Горького, 58  
[www.frunze.com.ua](http://www.frunze.com.ua), [snpo@frunze.com.ua](mailto:snpo@frunze.com.ua)

управление продаж:  
т. +38 0542 78 84 64, ф. +38 0542 22 63 62

отдел маркетинга:  
т. +38 0542 78 05 71

Представительство в России г.Москва  
т. +7 495 745 88 30, ф. +7 495 745 88 31