

**Бунин А.В.**

*Россия, Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», к.т.н., доцент  
кафедры Физики*

## **ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФОРМИРОВАНИЯ НЕЖЕСТКИХ СОРБЕНТОВ В СЛАБОАКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЕ**

Детальные исследования деформаций при взаимодействии ископаемых углей с газообразным диоксидом углерода в лабораторных условиях при температурах ниже критической  $T_{кр}=304$  К выявили принципиальные особенности такого взаимодействия: влияние деформаций набухания на величину потенциала сорбции, и как следствие, возможность фазовых превращений в состоянии газа-сорбата в поровом объеме угля-сорбента [1,2,3].

Очевидно, что воздействие на углей-сорбентов газами с более низкой критической температурой, например азот, нивелируют выявленные выше особенности, что наблюдалось в сравнительных экспериментах на  $CO_2$  и  $N_2$  [4]. В этом случае можно предположить, что деформации набухания углей возникают в основном за счет приращения кинетической энергии системы, привносимого сорбированными углем молекулами газа. Описание термодинамики предполагаемой ситуации возможно, используя базовые соотношения работы [5] при анализе теплового расширения твердых тел. В пользу такого подхода, например, является метод анализа поровой структуры углей в котором уголь-сорбент рассматривается как система пор-ячеек в аморфной матрице вещества [6]. Рассмотрим следующую модель: в веществе сорбента содержится  $M$  ячеек-пор, в каждой из которых находится  $n$  молекул сорбата. Этим молекулам соответствуют  $3Mn$  степеней свободы колебательного движения в ограниченном объеме пор-ячеек. Приращение термодинамического потенциала сорбента  $\Phi$  для изотерм набухания запишем

как  $d\Phi = Vdp$ , где  $V$  и  $p$  – объем и давление, характеризующие состояние вещества сорбента. При  $T = \text{const}$  вклад в изменение объема системы за счет энергии колебаний сорбированных частиц в ячейках-порах равен:

$$V(p) = V_0 + \frac{NkT}{w} * \frac{dw}{dp} \quad (1)$$

где  $w$ - «средняя геометрическая» частота колебаний частиц в ячейках,

$k$ - постоянная Больцмана,  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К,

$N = M * n$  – общее число сорбированных частиц.

Если принять, что  $w = 2\pi v_T / r_0$ , где  $v_T$  – средняя квадратичная скорость сорбируемой частицы в поре, а  $r_0$  – средний радиус поры и  $r_0^3 = u$ , где  $u$ - объем поры, то

$$\frac{1}{w} * \frac{dw}{dp} = -\frac{1}{3u} \frac{du}{dp} = K^{-1} \quad (2)$$

По определению, в терминологии теории упругости, последнее соотношение приводит к модулю всестороннего сжатия среды  $K$ . В этом случае объем сорбента, насыщенный  $N$  молекулами газа-сорбата в рассматриваемом приближении можно записать как:

$$V(p) = V_0 + \frac{NkT}{K} \quad (3)$$

Относительную деформацию  $\varepsilon$  вещества сорбента запишем в виде:

$$\varepsilon = (V - V_0) / V_0 = NkT / V_0 K \quad (4)$$

Отношение  $N/V_0 = c$ , где  $c$  – усредненная по объему сорбента концентрация частиц.

Переходя от концентрации к величине сорбции  $S(p)$ , вычисляемой в  $\text{м}^3/\text{кг}$ , получаем:

$$\varepsilon = \frac{\rho L S}{K} * kT \quad (5)$$

где  $\rho$ -плотность вещества угля,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ,

$L$ -число Лошмидта,  $2,7 \cdot 10^{-25} \text{ м}^{-3}$ .

Таким образом, в случае газов-сорбатов, поглощаемых углем-сорбентом при температурах выше их критической, кривая деформации набухания углей при фиксированной температуре линейно воспроизводит изотерму сорбции.

Литература:

1. Astachov A.A., Belyi A.A., Bunin A.V. // Quasi-equilibrium swelling and structural parameters of coals. *Fuel*. 2008, 87 №15-16, 3455-3461.
2. Bunin A.V., Shirochin D.L., Epshtein S.A. // Deformation of fossil coals on swelling in an atmosphere of carbon dioxide. *Solid Fuel Chemistry*. 2014, №5, 9-13.
3. Bunin A.V. // Deformations and phase transitions on the swelling of fossil coals in a carbon dioxide medium. *Solid Fuel Chemistry*. 2016, №1, 31-33.
4. Баранов Р.И., Бунин А.В., Кецлах А.И., Широков Ю.М. // Динамика деформаций углей при сорбционных процессах. *Известия вузов. Горный журнал*. 1972, №7, 53-55.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика, том 5, Статистическая физика, ч.1*, 1976.
6. Kowalczyk P., Furmaniak S., Gauden P., Terzyk A. // Carbon dioxide adsorption – induced deformation of microporous carbons. *J. Phys. Chemistry*. 2010, 114, 5126 – 5133.