

ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ МЕТАНА В МИКРОПОРАХ УГЛЯ

На основі молекулярної динаміки виконано опис адсорбції молекул метану у мікропорі вугілля як динамічного процесу та установлені чисельні значення параметрів, які його характеризують. Виявлена можливість існування в газонасичених порах вугілля двох флюктуючих адсорбційних шарів, обумовлених сплесками кінетичної енергії молекул метану.

DYNAMICS OF ADSORPTION OF METHANE IN COAL MICROPORES

On the basis of molecular dynamics the exposition of a methane adsorption in a coal micropore as dynamic process is made and the numerical values of parameters set which characterize it are obtained. The opportunity of existence in gas-saturated coal pores of two adsorption layers stipulated by eruption outbursts of a kinetic energy of molecules is shown.

В микросорбционном пространстве угля взаимодействие между метаном и угольным веществом, как отмечается в работах [1, 2], имеет характер, преимущественно, физического взаимодействия дисперсионного типа. Эти взаимодействия можно рассматривать как процессы с наличием возвращающей и возмущающей силы, где функции возвращающей силы выполняет энергия межмолекулярного взаимодействия, а возмущающей – энергия теплового движения. Указанные молекулярные взаимодействия обладают всеми атрибутами колебательной системы и имеют параметры, ее характеризующие [3]. Причем, дисперсионная ван-дер-ваальсова связь является делокализованной [4], т.е. не привязана к какой-либо выделенной точке взаимодействия. Благодаря этому адсорбированная молекула способна перемещаться вдоль поверхности сорбента, что усложняет колебательный процесс в микропорах. Кроме того, из-за малого радиуса микропор, как следует из основных постулатов ТОЗМ [5], адсорбционное поле проявляется во всем объеме микропоры и приводит к еще большему усложнению колебательных процессов. Поэтому адсорбцию молекул метана в поре угля следует рассматривать как сложный динамический процесс, вызванный тепловым движением в потенциальном поле самих молекул и поверхности микропоры. Количественные параметры, описывающие его, обуславливают характер развития десорбционного и диффузионного процесса в микропористом пространстве угля при нарушении равновесного состояния углеродного массива.

Описание динамики адсорбции метана в микропорах угля проводилось на основе молекулярной механики, в рамках которой моделирование движения атомов в молекулярной системе производится с использованием уравнения Ньютона, выраженного через потенциал межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса $U_{e.-d.-e.}$, в виде [6]:

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = -\vec{\nabla}_i U_{e.-d.-e.}(\vec{r}_i), \quad (1)$$

где

$$U_{a,-\partial,-a}(\vec{r}_i) = \sum_{i \neq j} \left[\frac{A_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|^{12}} - \frac{B_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|^6} \right]; \quad (2)$$

F_i – сила, действующая на молекулу со стороны других частиц; m_i , $\ddot{a}_i$ – соответственно масса и ускорение i -той молекулы; $\vec{r}_i$ – радиус-вектор i -той молекулы; $|\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ – расстояние между частицами i, j ; A_{ij} , B_{ij} – параметры потенциала взаимодействия [6].

Основным фактором, определяющим динамический характер адсорбции метана является энергия теплового движения, которая соответствует средней кинетической энергии поступательного движения молекул газа E_k и связана с температурой соотношением [7]:

$$E_k = m \frac{v_{cp}^2}{2} = \frac{3}{2} kT, \quad (3)$$

где v_{cp} – средняя скорость молекул в микропоре; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Поскольку молекулы газа перемещаются в микропоре с разной скоростью, то имеет место распределение молекул по скоростям, выражающееся законом Максвелла [7]:

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv, \quad (4)$$

где dN – число молекул, имеющих значение скоростей в интервале от v до $v+dv$, N – общее количество молекул газа.

Скорость, при которой функция (4) принимает максимальное значение соответствует наиболее вероятной скорости v_m [7]:

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (5)$$

Используя зависимости (1)–(5) проводились численные расчеты параметров, характеризующих движение молекул метана в поре угля. При этом в качестве модели закрытой микропоры была принята пора с сорбционным диаметром $d=15,2$ Å, поверхность которой представляет собой сферическую поверхность фуллерена, состоящую из колец ароматического углерода [8] (рис. 1). При этом считали, что температура угля составляет 310 К. Начальная скорость молекул задавалась в соответствии с распределением Максвелла (4) наиболее вероятностной скоростью (5), которая составила для метана $v^0 = 5,65 \cdot 10^2$ м/с.

Компоненты вектора начальной скорости принимались равными друг другу, т.е. $v_{x,y,z}^0 = v_m^0 / \sqrt{3} = 3,27 \cdot 10^2$ м/с.

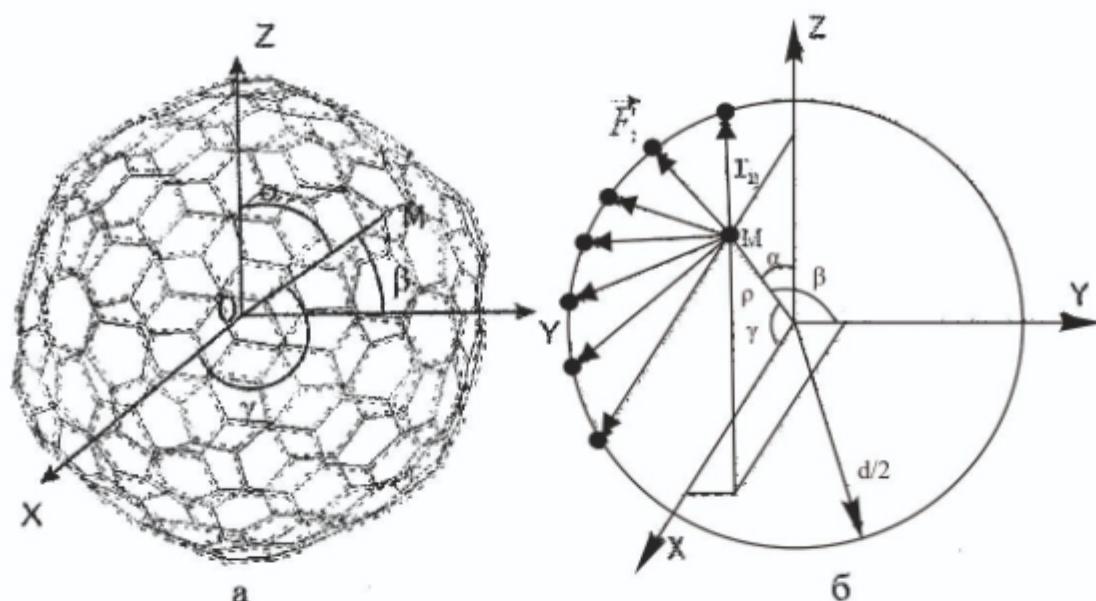


Рис. 1 – Молекула метана М в микропоре угля: а – поверхность микропоры, моделируемая поверхностью фуллерена; б – межмолекулярное взаимодействие в поре

В процессе проведения расчетов уравнения Ньютона (1) с учетом соотношения (2) интегрировались численным методом с использованием алгоритма «чехарда» [9]. При этом скорости рассчитывались в средней точке координат и наоборот:

$$v(t + dt/2) = v(t - dt/2) + a(t)dt; \quad (6)$$

$$r(t + dt) = r(t) + v(t + dt/2)dt, \quad (7)$$

где $v(t)$ – первая производная от координат $r(t)$, то есть скорость молекул в момент времени t , $a(t)$ – вторая производная от тех же координат – ускорение молекул.

Один цикл интеграции в этом алгоритме включал три шага: на первом рассчитывалось $a(t)dt$, второй шаг включал расчет $v(t+dt/2)$; третий шаг – расчет $r(t+dt)$. Скорость в момент времени t определялась как:

$$v(t) = (v(t + dt/2) + v(t - dt/2)) / 2. \quad (8)$$

Моделирование изотермического характера процесса в соответствии с формализмом молекулярной динамики достигалось посредством умножения скоростей атомов на величину λ , равную [10]:

$$\lambda = \left[1 + \frac{dt}{\tau} \left(\frac{T_0}{T_t} - 1 \right) \right]^{1/2}, \quad (9)$$

где τ – время релаксации температуры; T_0 – заданное значение температуры; T_t – значение температуры в данный момент времени.

Константа τ в соотношении (9) определяет точность установления координат и скоростей атомов молекулярной системы. Оптимальное ее значение составляет 0,1 пс [10].

На основе полученных значений компонент вектора скорости определяли кинетическую энергию молекул метана с учетом выражения (3) по формуле:

$$E_k = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) 10^4, \quad (10)$$

где v_x, v_y, v_z – компоненты вектора скорости; множитель 10^4 переводит размерность скорости из Å/пс в м/с.

Результаты расчета показали, что среднее значение кинетической энергии молекул метана составляет 4,03 кДж/моль. Причем, как видно из рисунка 2, в процессе своего движения молекулы метана в микропоре угля испытывают несколько скачкообразных изменений координаты ρ , которые достигают значения $\rho = 3,2$ Å, в то время как положению стабильности соответствует $\rho = 6,4$ Å. Такой характер движения молекул метана обуславливает, очевидно, наличие двух флуктуирующих адсорбционных слоев в микропоре угля, что опровергает постулат ТОЗМ [5] о том, что молекулы в микропорах сорбируются, не образуя сорбционных слоев.

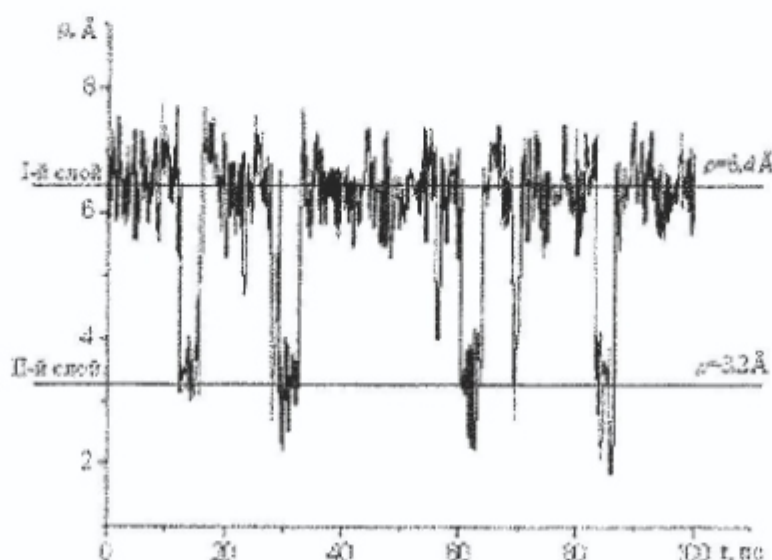


Рис. 2 – Изменение расстояния от центра микропоры угля до молекулы метана ρ со временем ($d=15,2$ Å 30 молекул в микропоре)

Сопоставление значений кинетической энергии с изменением расстояния от молекулы до центра микропоры показывает (рис. 3), что резкое возрастание координаты ρ совпадает с всплесками кинетической энергии E_k , которые лежат в диапазоне 15–25 кДж/моль и объясняются флуктуациями тепловой энергии.

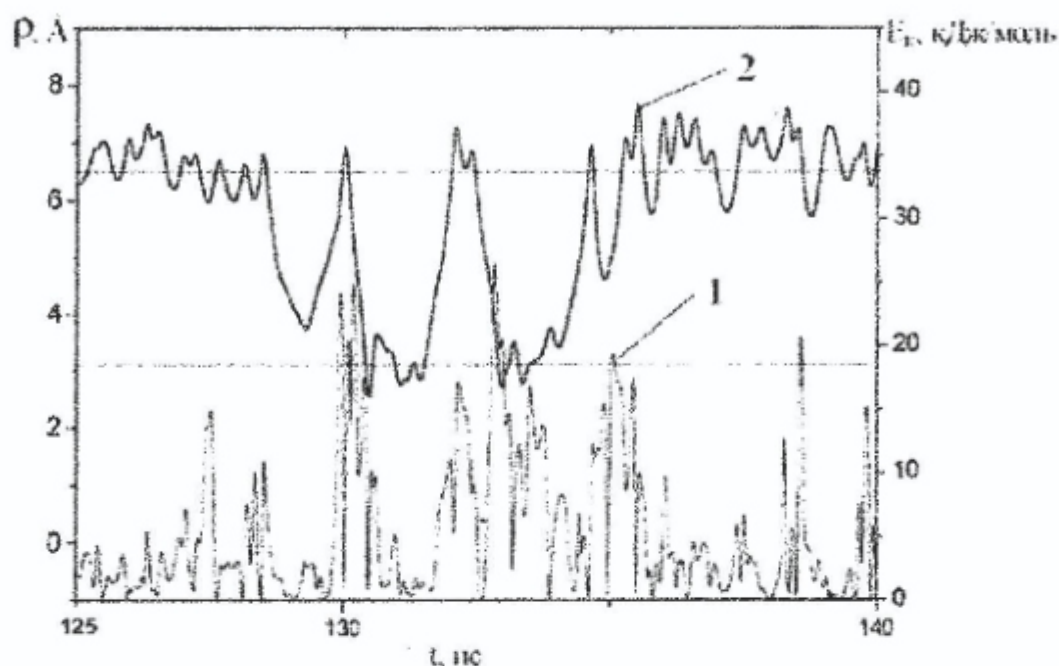


Рис. 3 – Изменение со временем кинетической энергии молекулы метана (1) и расстояния от нее до центра микропоры угля (2)

Значения кинетической энергии молекул, соответствующие переходам с одного адсорбционного слоя на другой при различной степени насыщения пор метаном приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Кинетическая энергия молекул метана, соответствующая переходам между адсорбционными слоями при различной степени насыщения пор ($d=15,2 \text{ \AA}$) метаном

Количество молекул в микропоре	20	25	30	35
Количество сорбционных переходов	14	14	9	20
Средняя кинетическая энергия молекул метана, кДж/моль	15,4	18,6	19,4	20,1

Как видно из таблицы 1, кинетическая энергия молекул метана при переходе с одного слоя на другой возрастает с увеличением количества молекул в микропоре. Эта зависимость аппроксимируется экспоненциальной функцией вида:

$$E = E_0 + A \exp(-n/n_0), \quad (11)$$

где $E_0=20$, $A=-263$, $n_0=5$.

Существование двух указанных адсорбционных слоев молекул метана в микропоре угля приводит к некоторым энергетическим эффектам, сопровождающих переходы молекул газа с одного сорбционного слоя на

другой. Так, например (рис. 4), для перехода на второй сорбционный слой молекуле метана требуется преодолеть потенциальную энергию притяжения стенки поры $E_{п1} < E_{п2}$, на что необходимо затратить определенное количество кинетической энергии $E_{к2} = E_{к1} - (E_{п2} - E_{п1})$. И обратно – при переходе со второго сорбционного слоя на первый потенциальная энергия притяжения $E_{п2}$ стенки поры переходит в кинетическую, увеличивая ее на величину $E_{к1} = E_{к2} + (E_{п2} - E_{п1})$.

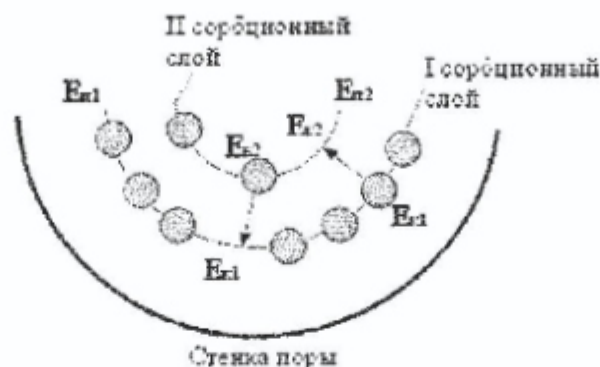


Рис. 4 – Энергетические переходы молекул метана с одного адсорбционного слоя на другой

Такой характер динамики адсорбции метана в микропорах угля будет способствовать интенсификации развития десорбционного и диффузионного процесса в микропористом пространстве угольного массива вследствие нарушения его равновесного состояния. При этом, полученные в результате данного расчета значения всплесков энергии позволяют уточнить экспериментально установленные в работе [11] значения энергии активации твердотельной диффузии газа в зависимости от размеров микропор и степени насыщения их газом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эттингер И. Л. Физическая химия газоносного угольного пласта. – М: Наука, 1981. – 104 с.
2. Минесв С. П., Прусова А. А., Корнилов М. Г., Энергия дисперсионной адсорбции в системе метан-уголь// Науковий вісник НГТУ. – №6. – 2002. – С. 54 – 56.
3. Long R. Q., Yang R. T. Carbon Nanotubes as Superior Sorbent for Dioxin Removal// J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123. – p. 2058-2059.
4. 19. S. J. Gregg, K. S. W. Sing Adsorption, Surface Area and Porosity: London and New York: Academic Press 1967, 371 p.
5. Бобин В. А. Сорбционные процессы в природном угле и его структура. – М: Институт проблем комплексного освоения недр, 1987. – 136 с.
6. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. – М: Мир, 1986. – 364 с.
7. Кузьмичев В.Е. Законы и формулы физики. – Киев: Наукова думка, 1989. – 862 с.
8. Okino F., Touhara H. Graphite and Fullerene Intercalation Compounds // Comprehensive Supramolecular Chemistry / Ed. by J.L. Atwood et al. Oxford: Pergamon Press, 1996. – Vol. 7. – P. 25-76.
9. Karplus, M., Petsko G.A. Molecular dynamics simulations in biology//Nature. – 1990. – Vol. 347. – P. 631-639.
10. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F.; DiNola A., Haak J.R. Molecular Dynamics with coupling to an external bath//J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 81. – P. 3684-3690.
11. Алексеев А. Д., Василенко Т. А., Волошина Н. И. Метан в ископаемых углях//Геотехническая механика: Межведомственный сборник научных трудов/ Институт геотехнической механики НАН Украины.– Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2003. – Вып. 42. – С. 186–198.