

А.И. ЛЮТЫЙ, Л.Н. ГЛУШКО, кандидаты техн. наук,
Л.Ж. ГОРОБЕЦ, д-р техн. наук
(Украина, Днепропетровск, ДВУЗ "Национальный горный университет)

ПРОЦЕСС ДИСПЕРГИРОВАНИЯ С ПОЗИЦИЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

При оценке мощности ВВ, применяемых при проведении горных работ, а также при решении экологических задач, связанных с эксплуатацией глубоких карьеров, используется термодинамический расчет химического состава и парциальных давлений образующихся газовых смесей. Поскольку даже простые вещества в газовой смеси при высоких температурах могут быть представлены несколькими фрагментами (атомы, двухатомные молекулы, ионы и т.д.), то возникает необходимость уточнить метод расчета парциальных давлений в газовых смесях.

Как известно, в классификации дисперсных систем по размерам частиц кроме грубодисперсных систем (размеры частиц 10^{-1} - 10^{-4} см), коллоидной дисперсности (10^{-5} - 10^{-6} см) и макромолекул (10^{-7} см), фигурирует также молекулярная и атомная дисперсность. Последняя, наиболее тонкая степень измельчения конденсированной фазы, сближает проблему диспергирования с давно сформулированной в термодинамике, но до настоящего времени еще нерешенной, проблемой количественного описания фазового равновесия в системе "конденсированная фаза (жидкость, твердое тело – пар (или газ)". Отличие этих двух методов состоит в том, что для измельчения вещества до размеров частиц 10-1 мкм используется механическое воздействие ударными волнами, кумулятивными струями, ультразвуковыми волнами, в то время как молекулярную и атомную дисперсность связывают с тепловым воздействием на конденсированную фазу вещества. При этом отмечается, что для высокоэффективного измельчения необходимо использование поверхностно-активных веществ, снижающих поверхностную энергию диспергируемых тел и работу диспергирования [1, 2]. Возможно и самопроизвольное диспергирование без затраты внешней работы, т.е. под влиянием теплового движения. Это сближает вышеуказанные методы измельчения конденсированных фаз природных объектов и делает актуальным интерес к информации о решении проблемы уравнивания состояния реального газа, весьма актуальной в термодинамике.

Попытки решения проблемы испарения (кипения) жидкости или сублимации (возгонки) твердого тела и обратным процессом конденсации пара (газа) были длительными [3] и носили преимущественно эмпирический характер. Сдвинуть решение этой задачи с мертвой точки удалось сравнительно недавно [4-10] благодаря анализу обширного экспериментального материала о критическом состоянии вещества и осмыслению его с помощью математических средств статистической термодинамики [11].

Підготовчі процеси збагачення

В работах [4,6] с помощью классической статистической термодинамики, опираясь на фундаментальные термодинамические характеристики вещества (критическая температура и объем, скрытая теплота парообразования) и учитывая конечность объема молекул, была построена большая статистическая сумма Гиббса и с ее помощью получены уравнения состояния и термодинамические функции реального газа. При этом предполагалось, что пар вещества является одноатомным вплоть до критической температуры, т.е. речь шла о паре химического элемента. Расчетным путем было показано, что давление такого одноатомного пара при фиксированной температуре ведет себя как экспериментально наблюдаемые изотермы реальных газов, для которых характерны участки ненасыщенного и насыщенного пара. В первом случае давление меняется обратно пропорционально объему, в то время как при фазовом переходе оно неизменно. Тем самым была продемонстрирована возможность применения предложенной теории для объяснения тех сингулярностей, которые свойственны некоторым термодинамическим параметрам в ходе фазового перехода.

В данной статье предпринята попытка распространить предложенную концепцию на смесь двух или нескольких химически различных одноатомных паров, с одной стороны, и на химические элементы, в составе пара которых помимо атомов имеются также двухатомные и более сложные молекулярные фрагменты.

Рассмотрим вначале смесь двух химически не взаимодействующих одноатомных газов.

Для одной компоненты, которую мы условно будем считать первой, большая статистическая сумма имеет вид [4]

$$Z = \sum_{n_1=0}^{N_1} \left[\frac{V - b_1}{V_{kp1} - b_1} \cdot A_1 \right]^{n_1}, \quad (1)$$

где n_1 – дискретная переменная суммирования, физический смысл которой – число частиц в паре; N_1 – полное число частиц в системе (конденсированное состояние – пар); V – объем, занимаемый системой; b_1 – поправка Ван-дер-Ваальса на конечность объема, занимаемого n_1 частицами пара; V_{kp1} – критический объем n_1 частиц вещества. Зависящий от температуры множитель A_1 содержит характеристические для данного вещества термодинамические параметры T_{kp1} (критическая температура) и ε_1 (скрытая теплота парообразования в расчете на одну частицу)

$$A_1 = \left(\frac{T}{T_{kp1}} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(- \frac{\varepsilon_1}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kp1}} \right) \right). \quad (2)$$

Підготовчі процеси збагачення

Если в эту систему добавит вторую компоненту с числом частиц N_2 и термодинамическими параметрами T_{kp2} , V_{kp2} , b_2 и ε_2 , то для получения Z необходимо будет в (1) произвести двойное суммирование, включая теперь и переменную n_2

$$Z = \sum_{n_1=0}^{N_1} \sum_{n_2=0}^{N_2} \left[\left(\frac{V - (b_1 n_1 + b_2 n_2)}{(V_{kp1} + V_{kp2}) - (b_1 + b_2)} \right)^{n_1+n_2} \cdot A_1^{n_1} A_2^{n_2} \right],$$

где A_2 – функция температуры для второй компоненты, аналогичная (2).

Если считать поправку на конечность объема частицы вдвое меньшей величины критического объема, т.е.

$$V_{kp1} = 2b_1, \quad V_{kp2} = 2b_2,$$

а критические объемы выразить через молярные объемы v_{kpi} и число Авогадро N_A

$$V_{kp1} = \frac{v_{kp1}}{N_A} \cdot n_1, \quad V_{kp2} = \frac{v_{kp2}}{N_A} \cdot n_2,$$

то для статистической суммы выше указанной смеси получим

$$Z = \sum_{n_1=0}^{N_1} \sum_{n_2=0}^{N_2} \left[\left(\frac{2N_A V - (v_{kp1} n_1 + v_{kp2} n_2)}{v_{kp1} n_1 + v_{kp2} n_2} \right)^{n_1+n_2} \cdot A_1^{n_1} A_2^{n_2} \right].$$

Воспользовавшись соотношением статистической термодинамики для давления

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T, \quad (3)$$

найдем сумму парциальных давлений смеси двух газов

$$p = \frac{2RT}{Z} \left\{ \sum_{n_1=0}^{N_1} \sum_{n_2=0}^{N_2} \frac{n_1 + n_2}{2N_A V - (v_{kp1} n_1 + v_{kp2} n_2)} \left(\frac{2N_A V - (v_{kp1} n_1 + v_{kp2} n_2)}{v_{kp1} n_1 + v_{kp2} n_2} \right)^{n_1+n_2} A_1^{n_1} A_2^{n_2} \right\}.$$

Полученные результаты можно обобщить на случай смеси одноатомных
Збагачення корисних копалин, 2011. – Вип. 46(87)

Підготовчі процеси збагачення

паров s хімічно не взаємодіючих елементів

$$Z = \sum_{n_1=0}^{N_1} \dots \sum_{n_s=0}^{N_s} \left(\frac{2N_A V - (v_{kp1}n_1 + \dots + v_{kps}n_s)}{v_{kp1}n_1 + \dots + v_{kps}n_s} \right)^{n_1 + \dots + n_s} \cdot \prod_{i=1}^s A_i^{n_i}. \quad (4)$$

Давлення сумі газів для цього випадку можна провести аналогічно двох-компонентній сумі, використовуючи (3).

Перейдемо тепер до розгляду пари простих речовин (елементів), що складається з сумі атомів і двухатомних (гомоядерних) молекул.

Для складання великої статистичної суми використаємо логіку попереднього висновку, але внесемо при цьому необхідні корективи, пов'язані з наявністю в сумі двухатомних молекул. По-перше, параметр ε_2 тепер має сенс прихованої теплоти пароутворення на частинку – двухатомну молекулу. По-друге, критичний об'єм молекули v_{kp2} , очевидно, буде вдвічі більше відповідного критичного об'єму для атомної фракції

$$v_{kp2} = 2v_{kp1}.$$

По-третє, в сумі по станах окремої молекули (1) необхідно врахувати дві вращательні та колибательні ступені свободи. Будемо вважати, що колибательне рухання двухатомної молекули відбувається відповідно до моделі гармонічного осцилятора [10]. Тоді залежний від температури множитель (2) набуде наступний вигляд

$$A_2 = \left(\frac{T}{T_{kp2}} \right)^{5/2} \frac{1 - \exp(-\hbar\omega/(kT_{kp2}))}{1 - \exp(-\hbar\omega/(kT))} \cdot \exp \left[-\frac{\varepsilon_2}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kp2}} \right) \right],$$

де $\hbar\omega$ – енергія колибательного кванта.

І, нарешті, по-четверте, необхідно змінити верхній меж суммування во другій сумі (4), т.к. він пов'язаний з числом частинок в парі, що знаходяться в формі атомів n_i , наступним співвідношенням

$$N_2 = \frac{1}{2}(N - n_1),$$

де N – повне число частинок в системі. Оскільки максимальне число атомів збігається з N , то в першій сумі верхній меж слід замінити цим числом.

Таким чином велика статистична сума набуде наступний вигляд

$$Z = \sum_{n_1=0}^N \sum_{n_2=0}^{1/2(N-n_1)} \left[\left(\frac{2N_A V - v_{kp1}(n_1 + 2n_2)}{v_{kp1}(n_1 + 2n_2)} \right)^{n_1+n_2} \cdot A_1^{n_1} A_2^{n_2} \right].$$

Отсюда, используя (3), получим сумму парциальных давлений в паре над конденсированной фазой

$$p = \frac{2RT}{Z} \left\{ \sum_{n_1=0}^N \sum_{n_2=0}^{1/2(N-n_1)} \frac{n_1 + n_2}{2N_A V - v_{kp1}(n_1 + 2n_2)} \left(\frac{2N_A V - v_{kp1}(n_1 + 2n_2)}{v_{kp1}(n_1 + 2n_2)} \right)^{n_1+n_2} A_1^{n_1} A_2^{n_2} \right\}.$$

Полученный результат также может быть обобщен на случай, когда пар содержит в своем составе и более сложные фрагменты, вплоть до молекул, имеющих r атомов. Если полагать, что молекулы, содержащие три и более атомов, имеют нелинейное строение, то сумма поступательных и вращательных степеней свободы равна шести, а число колебательных степеней свободы m у частиц, содержащих i атомов, будет

$$m = 3i - 6, \quad (3 \leq i \leq r).$$

Принимая для каждой из колебательных степеней свободы модель гармонического осциллятора, для множителей A_i можем записать следующее выражение

$$A_i = \left(\frac{T}{T_{kpi}} \right)^3 \left(\prod_{m=1}^{3i-6} \frac{1 - \exp(-\hbar \omega_m / (kT_{kpi}))}{1 - \exp(-\hbar \omega_m / (kT))} \right) \cdot \exp \left[-\frac{\varepsilon_i}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kpi}} \right) \right].$$

Учитывая, что верхние пределы в каждой из сумм должны быть согласованы с общим числом частиц N в системе и их распределением в паре по числу фрагментов различной степени сложности, получим для Z следующее соотношение

$$Z = \sum_{n_1=0}^N \sum_{n_2=0}^{(N-n_1)/2} \dots \sum_{n_l}^{(N-1n_1-2n_2-\dots-1n_l)} \left\{ \left(\frac{2N_A V}{\sum_{j=1}^l j n_j} - 1 \right) \cdot \prod_{i=1}^l A_i^{n_i} \right\}.$$

Определение суммы парциальных давлений такой смеси при заданных значениях термодинамических параметров T и V можно выполнить по аналогии с двухкомпонентной смесью, используя (3).

Підготовчі процеси збагачення

Таким образом предложенный метод позволяет определять парциальные давления многокомпонентных смесей. Кроме того, так как разность между полным числом частиц N_i данного i -го сорта и числом частиц $\langle n_i \rangle$ в паре есть число частиц в конденсированной фазе, то из полученных соотношений можно извлечь информацию о растворимости одних химических элементов в конденсированной фазе других при заданных температуре системы и внешнем давлении.

Список литературы

1. **Ходаков Г.С.** Физика измельчения. – М.: Недра, 1972. – 374 с.
2. Ультразвуковая технология / Под ред. **Б.А. Аграната**. – М.: Недра, 1974. – 420 с.
3. **Вукалович М.П., Новиков И.И.** Уравнение состояния реальных газов. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1948. – 340 с.
4. **Лютый А.И.** Способ получения уравнения состояния реального газа в статистической механике Гиббса / Деп. в ГНТБ Украины 20.06.95, № 1563, Укр. – Д.: Гос. горн. акад., 1995. – 29 с.
5. **Лютый А.И., Горобец Л.Ж., Дуброва С.Б.** Термический расчет критического давления и его техническое применение // Физика и техника высоких давлений. – 1997. – Т. 7, № 3. – С. 81-88.
6. **Лютый А.И., Глушко Л.Н.** Термическое уравнение состояния реального газа // Науковий вісник НГУ. – 2003. – № 4. – С. 26-33.
7. **Лютый А.И., Глушко Л.Н.** Функции распределения и флуктуации частиц в двухфазной области реального газа. // Сб. науч. тр. НГУ. – 2003. – № 18. – С. 116-121.
8. **Лютый А.И., Поповченко С.Е.** Строение Земли и геологические процессы в свете релаксации упругой энергии вещества недр. – Д.: НГУ, 2005. – 271 с.
9. **Лютый А.И., Глушко Л.Н., Горобец Л.Ж., Остапенко А.А.** Роль термодинамических параметров вещества в задачах диспергирования / Сб. материалов VIII конгресса обогащения стран СНГ. – М., Т.1. – С. 337-340.
10. **Лютый А.И., Глушко Л.Н., Остапенко А.А.** Элементы статистической термодинамики в курсе физики. – Д.: НГУ, 2011. – 198 с.
11. **Гиббс Дж. В.** Основные принципы статистической механики. – М.: ГИТТИ, 1946. – 415 с.

© Лютый А.И., Глушко Л.Н., Горобец Л.Ж., 2011

*Надійшла до редколегії 25.09.2011 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*