

**П.И. ПИЛОВ, Л.Ж. ГОРОБЕЦ,** д-ра техн. наук,

**А.И. ЛЮТЫЙ,** канд. техн. наук

(Украина, Днепропетровск, Национальный горный университет)

## **ДИСПЕРГИРОВАНИЕ С ПОЗИЦИЙ ДОСТИЖЕНИЙ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ**

Постановка проблемы. Разведка, добыча и переработка полезных ископаемых тесно связаны с достижениями в естественных науках. Длительный исторический период исследователи этой области наук устанавливали чисто качественные различия отдельных минералов и горных пород с одновременным массовым изучением их химического состава и структуры.

В последнее время в горнодобывающих отраслях промышленности внедряются нетрадиционные способы добычи и принципиально новые средства разрушения, измельчения и переработки полезных ископаемых. При этом применяются различные методы физического воздействия на породу (взрыв, термодеструкция, сублимация, обработка энергией СВЧ), при котором возможны переходы вещества в экстремальное состояние.

В энергетических полях любого вида наблюдаются микроструктурные превращения и значительные структурные перестройки пород (образование трещин, аморфизация минералов, фазовые переходы, диспергирование, химические реакции). Известен интерес исследователей к изучению природных тектонических процессов в геофизической среде (горные удары, выбросы угля и газа, землетрясения) [1-3]. Установлено, что наличие у горных пород остеклованных поверхностей ("зеркал скольжения") толщиной в несколько микрон обусловлено плавлением пород в плоскостях скольжения берегов сейсмогенных разрывов на стадии динамического акта сброса напряжений [4].

В этой связи в поле зрения исследователей и технологов попадают процессы тепло- и массообмена, агрегатных и фазовых превращений в минералах при тепловом или динамическом воздействии, а также окислительно-восстановительные процессы с выделением или поглощением тепла. С развитием термо-механических способов обработки полезных ископаемых [5] тепловые процессы все в большей степени переходят из вспомогательных в технологические. Изучение изменений вещества в условиях новых технологий приобретает актуальное значение, и фундаментом этих исследований, несомненно, должна быть термодинамика.

Целью данной работы является разработка нового, термодинамического подхода к описанию процесса диспергирования как критического явления в конденсированной фазе вещества.

Современные достижения в физике разрушения позволяют считать диспергирование термодинамически неравновесным процессом, инициируемым акустическими волнами в результате возникновения автовозбуждений активности вещества вблизи дефектов кристаллической решетки [5].

Процесс диспергирования является завершающей стадией разрушения нагруженного твердого тела и включает распад конденсированной фазы в результате необратимых разрывов межатомных связей с образованием тонкодисперсных фрагментов (размерами порядка долей, единиц и десятков микрон). При любых видах нагружения тел энергией (механической, тепловой, электрической, магнитной, энергией ультразвука или СВЧ) для разрушения должно реализоваться превышение некоторого порогового (критического) уровня плотности энергии в веществе.

Начало диспергирования связано с достижением критической плотности энергии  $W_{\Delta V}$  в активных локальных зонах деформируемого твердого тела, причем, уровень  $W_{\Delta V}$  быть достаточным для запуска авторезонансного механизма разрушения межатомных связей [5].

Известно, что фундаментальными физическими характеристиками вещества являются термодинамические параметры его критического состояния (критические температура, давление, объем) и энергии фазового перехода (скрытой теплоты плавления, испарения) [6-8].

Содержание исследований. В аспекте поставленной задачи рассмотрим новые представления о критическом состоянии вещества, развитые в работах [9, 10] с позиций статистической термодинамики.

Следует отметить, что так называемые "критические явления" (кипение, плавление, полиморфные переходы и др.) всегда озадачивали теоретиков. Основной математический инструмент статистической физики – это статистическая сумма или статистический интеграл, определяющий термодинамические потенциалы. По общепринятым взглядам, последние должны быть непрерывными функциями параметров, характеризующих состояние системы (температуры, объема). Однако, на диаграммах состояния вещества наблюдаются скачки термодинамических параметров и потенциалов. Так, из термодинамики известно, что при нагревании вещества монотонный рост его температуры прерывается в некоторых характеристических точках, в которых имеет место переход из одной термодинамической фазы в другую [11].

На рис. 1 иллюстрируется зависимость температуры от внутренней энергии одного моля воды при давлении 1 атм [10].

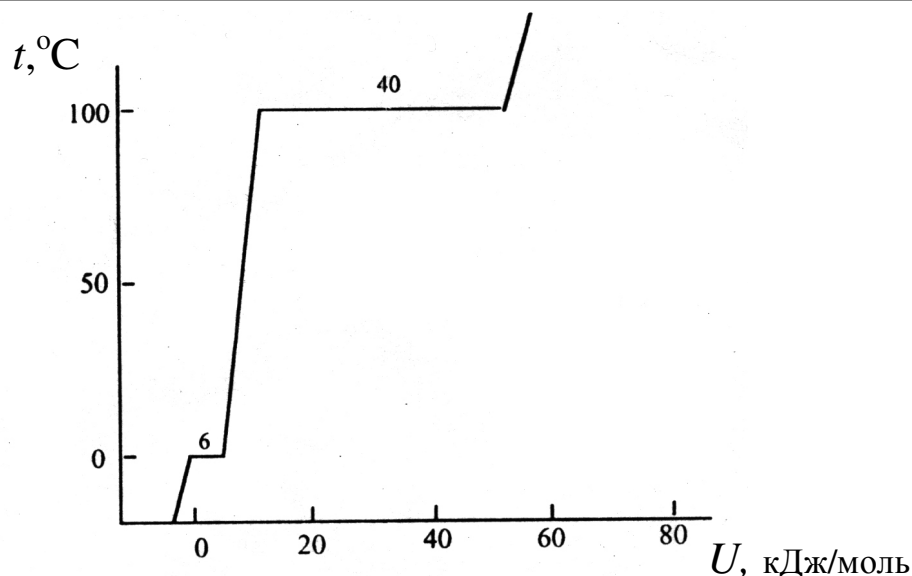


Рис. 1. Зависимость температуры от внутренней энергии одного моля  $H_2O$  при давлении 1 атм

Критическими точками на графике являются: температура плавления льда ( $0\text{ }^\circ\text{C}$ ) и температура кипения жидкой фазы вещества ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ). В точке плавления, обусловленного поглощением тепла, температура не изменяется вплоть до полного плавления льда.

При указанных термодинамических параметрах вещества имеет место скачок энтропии воды  $\Delta S_{пл} \cong 22\text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ,  $\Delta S_{исп} \cong 107\text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ . Теплоты плавления и испарения составляют при этом соответственно:  $\Delta H_{пл} \cong T_{пл} \Delta S_{пл} \cong 6\text{ КДж/моль}$  и  $\Delta H_{исп} \cong T_{исп} \Delta S_{исп} \cong 40\text{ КДж/моль}$ . И плавление, и кипение относятся к фазовым переходам I-го рода. Различие энергий в этих процессах (для воды это  $\cong 6,7$  раз) указывает на то, что жидкая фаза вещества состоит из фрагментов, среднее содержание частиц в которых превосходит аналогичную величину для частичек пара. Если принять, что водяной пар состоит из мономеров воды (молекул  $H_2O$ ), то в ее жидкой фазе сравнительно устойчивые фрагменты состоят примерно из семи молекул.

В работах [9, 10] на базе статистической механики Гиббса [12] была теоретически получена сумма по состояниям реального газа  $z$ , которая позволила корректно согласовать теоретические расчеты с данными эксперимента как на участке монотонного изменения термодинамических параметров, так и в области их скачка. Скачком при этом служил фазовый переход "конденсированная фаза-пар". Получение соотношения, описывающего этот участок изотермы реального газа, долгое время был желаемой целью теоретиков.

На рис. 2 показаны расчетные изотермы реального газа в логарифмическом масштабе, где по осям координат отложены приведенные значения объема и давления. Горизонтальные участки графиков характеризуют область сосуществования двух фаз: пара и конденсированной фазы.

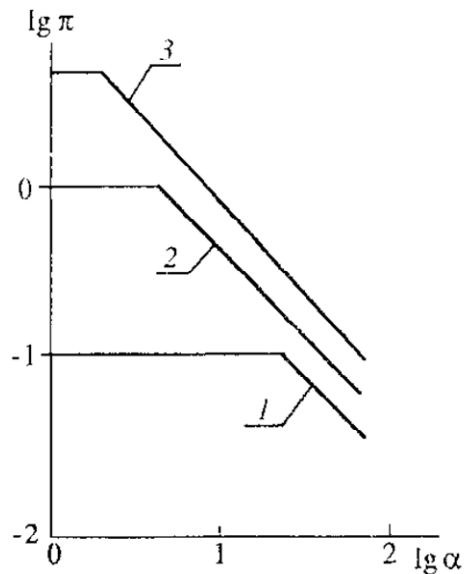


Рис. 2. Изотермы реального газа.

Зависимость приведенного давления ( $\pi$ ) от приведенного объема ( $\alpha$ ) для трех значений приведенной температуры ( $\tau$ ):  
 1 – докритической ( $\tau = 0,67$ ); 2 – критической ( $\tau = 1$ );  
 3 – закритической ( $\tau = 1,5$ )

Рассмотрим применимость полученных результатов для оценки критического явления диспергирования вещества в нагруженном твердом теле как фазового переход вблизи критической точки. На пути движения к критической точке резко возрастает вероятность разрушения конденсированной фазы вещества, приближаясь к единице. При сжатии конденсированной фазы вещества твердого тела или жидкости в них развивается высокое внутреннее давление за счет отталкивания атомов друг от друга. Это давление называют упругим давлением, поскольку оно имеет нетепловое происхождение, несвойственно газам и определяет особенности поведения твердых и жидких тел при сжатии, например, под действием ударных волн [13]. Внутренняя энергия, приобретаемая веществом в ударной волне, затрачивается на преодоление сил отталкивания при сжатии тела и сосредоточена в форме потенциальной упругой энергии деформации.

Таким образом, давление  $P$  и удельную внутреннюю энергию  $W$  твердого вещества можно разделить на две части. Упругие составляющие  $P_{у.н.}$  и  $W_{у.н.}$  связаны исключительно с силами взаимодействия между атомами тела и совершенно не зависят от температуры. Тепловые составляющие, наоборот, связаны с нагреванием тела, то есть с температурой. Упругие составляющие зависят только от плотности вещества  $\rho$  или удельного объема  $V = 1/\rho$  и равны полному давлению и удельной внутренней энергии при абсолютном нуле температуры, вследствие чего их иногда называют "холодным" давлением и энергией.

Под действием давления атомы, располагающиеся в узлах кристаллической решетки, вследствие сжатия вещества сдвигаются из своих положений

## Підготовчі процеси збагачення

равновесия, следуя отталкивательной ветви кривой потенциальной энергии. В результате нарушается регулярный (ближний) порядок их расположения и твердое тело приобретает пластичность, что аналогично действию плавления при повышении температуры тела. "Холодное" давление в жидкой фазе связано с объемной плотностью энергии упругого напряжения  $W_{у.н.}$  соотношением:

$$P_{у.н.} = D \cdot W_{у.н.}, \quad (1)$$

где коэффициент пропорциональности для твердого тела заключен в интервале:  $1/3 \leq D \leq 2/3$  в отличие от жидкости, у которой  $D = 1/3$  [14, 15].

Вещество начинает подчиняться закону Паскаля только тогда, когда разрушены связи между атомами, находящимися в узлах кристаллической решетки твердого тела, на что и расходуется энергия плавления.

Теоретический расчет показывает [16], что скачок энтропии при плавлении простых веществ, отнесенный к одному молю вещества, равен  $\Delta S_{пл} = 2,079R$ , т.е. скачок внутренней энергии в точке плавления ( $\Delta S \cdot T_{пл}$ ) сравним с внутренней энергией кристалла  $U_{крист} = 3RT_{пл}$  при этой температуре, так как согласно теории Дебая молярная теплоемкость кристалла  $C \leq 3R$ .

Если распространить теоретические положения, использованные при выводе уравнения состояния реального газа [9, 10] на фазовый переход "кристаллическое твердое тело-жидкость", то большая статистическая сумма для жидкой фазы может быть представлена в виде

$$Z \cong \sum_{n=0}^N [\tau^3 \cdot \exp(-H_{пл}/(R \cdot T_{пл})) \cdot (\tau^3 - 1)]^n. \quad (2)$$

Здесь в качестве критических параметров вещества использованы температура плавления  $T_{пл}$  и его теплота  $\Delta H_{пл}$ . Поскольку, как указывалось выше, последняя величина почти на порядок ниже теплоты испарения, то можно утверждать, что жидкая фаза состоит из фрагментов, содержащих примерно десяток молекул. Поэтому верхний предел суммирования в (7)  $N \cong 10^{-1} \cdot N_A$  (где  $N_A$  – число Авогадро).

Как и в случае фазового перехода "жидкость-пар" в критической точке или в точке кипения монотонный рост температуры вещества при нагревании прекращается, аналогичная картина сопровождает и процесс плавления. Теплоемкость вещества  $C$  при приближении к точке плавления делает резкий скачок из-за большой флуктуации числа частиц в твердой и жидкой фазах:

$$C = dQ/dT \cong 3 \cdot K \langle n \rangle \left( \frac{\Delta H_{пл}}{R \cdot T_{пл}} + 3 \right) \cdot K (\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2), \quad (3)$$

где  $K$  – постоянная Больцмана, а  $(\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2)$  – дисперсия числа частиц.

Отличие процессов плавления и испарения состоит в том, что первый со-

## Підготовчі процеси збагачення

вершається с практически без изменения объема, занимаемого веществом (плотности твердого тела и жидкости практически одинаковы), в то время как при кипении жидкости важно соотношение между объемом емкости, в которой находится вещество, и объемом его конденсированной фазы. Поэтому точка плавления и критическая температура для этого процесса – величины, совпадающие друг с другом, и могут рассматриваться как характеристические параметры вещества. В то же время для процессов кипения (испарения) существует непрерывное множество таких точек, зависящих от давления в термодинамической системе. Поведение теплоемкости твердого тела вблизи точки плавления (3) подобно ситуации при кипении.

Вышеизложенный теоретический материал может служить физической основой для развития представлений о процессе и энергетических критериях диспергирования. Принимаем за исходные следующие теоретические положения.

Критерием энергетической прочности кристаллической структуры у горных пород (развала сплошности материала) может служить величина  $\Delta H$  (Дж/моль) теплоты плавления.

Условием диспергирования материала (образование тонкодисперсных фрагментов и частиц) является распад (микродиспергирование) конденсированной фазы на молекулы или атомы по достижении в термодинамической системе внутренней энергией  $U_{кр}$  величины, равной теплоте испарения  $\Delta H_{кр}^{исп}$  вещества в критической точке:

$$U_{кр} \cong C_{ж} T_{кр} = \Delta H_{кр}^{исп}, \quad (4)$$

где  $C_{ж}$  – теплоемкость вещества в точке плавления.

Согласно опытным данным величина теплоты испарения в критической области не наблюдается менее 0,6 энергии  $\Delta H_{пл}$  фазового перехода в точке плавления:  $\Delta H_{кр}^{исп} \cong (0,6 - 0,8) \Delta H_{пл}$ . Справочные данные по теплоте плавления  $\Delta H_{пл}$  и теплоте испарения  $\Delta H_{исп}$  превосходят расчетные значения этих величин [6] вследствие того, что они включают составляющие слагаемые, связанные с теплоемкостью на стадиях нагрева кристалла до точки кипения и нагрева жидкости до точки испарения.

В критическом состоянии нагруженного и разрушаемого материала внутренняя энергия вещества достигает значения теплоты испарения; при этом физический критерий  $\Delta H_{кр}^{исп}$  играет роль потенциального (энергетического) барьера, препятствующего спонтанному фазовому переходу вещества в той же степени, как и саморазрушению материала в стадии диспергирования. Это обусловлено аналогией элементарных актов необратимых разрывов межатомных связей в обоих сравниваемых случаях. Таким образом, величина параметра  $W_{\Delta V} \cong \Delta H_{кр}^{исп}$  характеризует по сути уровень плотности энергии, достаточный для образования молекулярных и атомных фрагментов вещества в критической точке:

$$W_{\Delta V} \cong \Delta H_{кр}^{исп} \cong 3 R T_{кр}. \quad (5)$$

## Підготовчі процеси збагачення

Из этого следует, что локальная плотность энергии при диспергировании равнозначна по смыслу и равновелика по порядку удельной энергоёмкости фазового перехода (испарения, сублимации) конденсированной фазы вещества в критическом состоянии.

Совпадение значений внутренней энергии в критической точке  $U_{кр}$  с энергией испарения  $\Delta H_{кр}^{исп}$  в критическом состоянии проверено для простых веществ в диапазоне изменения  $\Delta H_{кр}^{исп}$  на два порядка:  $\Delta H_{кр}^{исп} = 4,09-426,6$  кДж/моль. Диапазон изменения  $T_{кр}$  при этом составил 126,2 (азот)-16250 К (цирконий) [6].

Проведенный анализ показал возможность прогноза энергоёмкости диспергирования  $W_{\Delta V}$  на основе экспериментальной оценки критической температуры  $T_{кр}$  фазового перехода и расчета по (5) параметра  $\Delta H_{кр}^{исп}$ .

На рис. 3 показана зависимость от критической температуры удельной энергии  $\Delta H_{кр}$  фазового перехода различных веществ (испарение, сублимация).

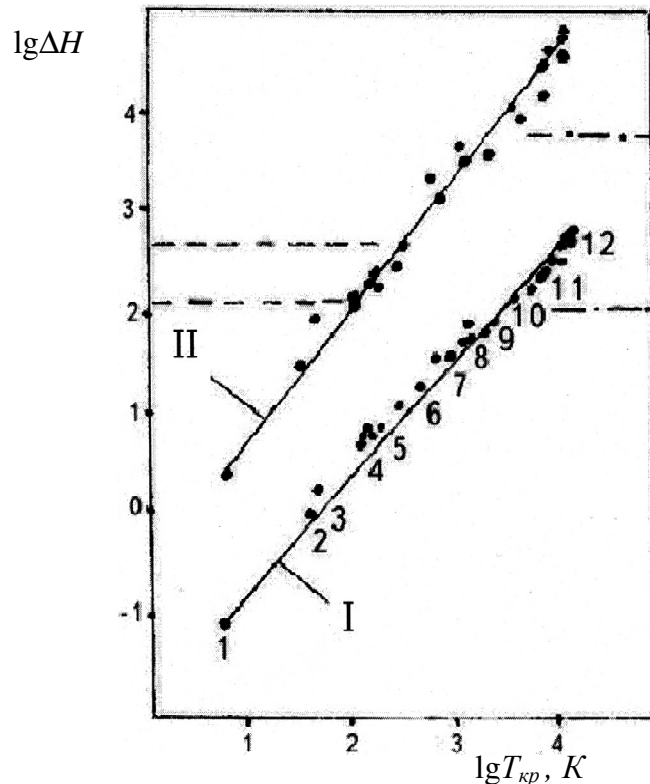


Рис. 3. Зависимости  $\lg \Delta H = f(\lg T_{кр})$  удельной энергии  $\Delta H$  фазового перехода (испарение, сублимация) веществ от их критической температуры  $T_{кр}$  (K):

I –  $\Delta H$ , кДж/моль, II –  $\Delta H$ , МДж/м<sup>3</sup>;

1 – He; 2 – H<sub>2</sub>; 3 – Ne; 4 – F<sub>2</sub>; N<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, 5 – Xe; 6 – Cl<sub>2</sub>; 7 – H<sub>2</sub>O;

8 – Hg; 9 – S, Na, K; 10 – Pb, Li; 11 – Sn; 12 – Zr, V, W, Mo, Ti.

– – – интервал энергии активации разрушения (индентирование, растяжение) пород, минералов, полимеров, металлов, стекол;

– · – · – интервал энергии диспергирования при объемном сжатии пород и минералов

## Підготовчі процеси збагачення

Зависимости получены с использованием справочных данных, приведенных в работах [17, 18]. Графики указывают на четкую связь  $\Delta H_{кр} \cong 3RT_{кр}$  удельной энергии  $\Delta H_{кр}$  с температурой  $T_{кр}$  для веществ любого вида: ( $R$  – универсальная газовая постоянная;  $R = 8,31$  Дж/моль · К).

Указанное соотношение соблюдается для большого числа химических элементов с известными значениями критических параметров ( $\Delta H_{кр}$ ,  $T_{кр}$ ), таких как (Zr, W, Sn, Pb, Mg, Li и др.) Диапазон отклонений расчетного значения  $\Delta H_{кр}$  ( $\Delta H_{кр} = 0,72 \Delta H$ ) и опытных данных, приведенных в работах [6], составил 0,2...14% при средней величине 6,1%.

На рис. 3 выделены области удельной энергии начала (активации) разрушения и энергии диспергирования, соответствующие диапазону изменения  $\Delta H$  от  $T_{кр}$ .

По нашему мнению, верхний уровень  $\Delta H^{макс} / V_c$  можно рассчитать, вводя значение  $\rho_o$  конденсированной фазы вблизи точки плавления:

$$\Delta H^{макс} / V_o \cong \Delta H_{исп} \cdot \rho_o / M \text{ при } \alpha = 1 \quad (6)$$

Нижний уровень  $\Delta H^{мин} / V_{кр}$  соответствует критической плотности  $\rho_{кр}$  вещества:

$$\Delta H^{мин} / V_{кр} \cong 0,6 \Delta H_{исп} \cdot \rho_{кр} / M \text{ при } \alpha = 4,5 \quad (7)$$

Диапазон от  $\Delta H^{макс} / V_o$  до  $\Delta H^{мин} / V_{кр}$  включает изменение плотности энергии на всей стадии фазового превращения (акта саморазрушения) вещества.

Многочисленные опытные данные [8, 17-20] указывают на близость значений энергии активации разрушения, индентирования, термодеструкции, сублимации, энтальпии на единицу атомов для широкого круга материалов различного химического и фазового состава: кристаллы, горные породы, полимеры, металлы, стекла. Полагаем, этот результат обусловлен определяющей ролью термодинамических характеристик вещества в критическом состоянии и их независимостью от вида подведенной энергии.

Экспериментальные данные по энергии активации разрушения микровдавливанием или растяжением, найденные по опубликованным работам, согласуются с диапазоном изменения  $\Delta H_{кр}^{исп}$ , рассчитанным для веществ с известными значениями критических параметров: 22-150 кДж/моль (уголь), 33-146 (полистирол), 319 (диоксид кремния), 298-344 (кварцит), 366-378 (стекло силикатное), 569 (оксид магния).

Механизм диспергирования и особенности энергетики этого процесса раскрываются на основе использования полной диаграммы  $\sigma(\epsilon)$  нагружения объемным сжатием [5]. Приведем примеры такого исследования, устанавливающего связь локальной плотности энергии  $W_{\Delta V}$  в критическом состоянии и эффектов диспергирования с режимом нагружения породы.

На рис. 4 представлены графики трехосного неравнокомпонентного сжатия



## Підготовчі процеси збагачення

( $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ ) железной руды в виде модельных образцов (куб объемом  $V=125 \text{ см}^3$ ).

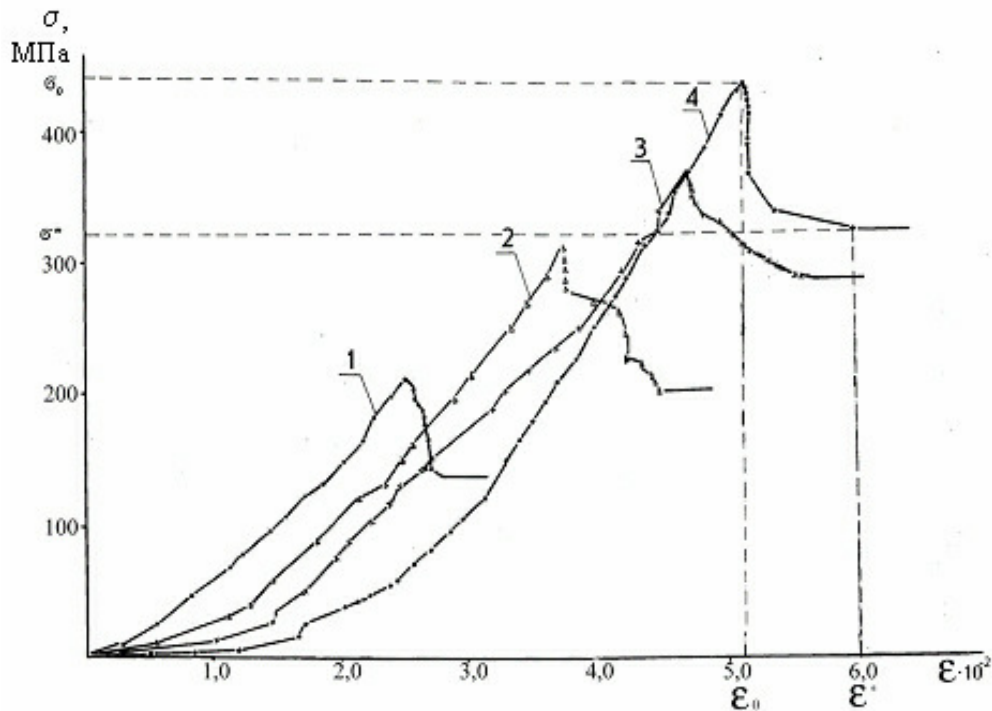


Рис. 4. Зависимости  $\sigma(\epsilon)$  при объемном деформировании железной руды,  $V=125 \text{ см}^3$ ; предел прочности (МПа):  
1 – 215; 2 – 311; 3 – 365; 4 – 433

Опыты показали, что в режимах с повышенной концентрацией напряжений наблюдается увеличение деформации  $\epsilon_0$  на пределе прочности и эффекта диспергирования, оцениваемого по удельной поверхности  $\Delta S/V$  измельченного продукта и количеству  $\beta_{250}$  (%) образованных мелких фракций (менее 100-250 мкм). Установлено, что повышение локальной плотности энергии при разрушении руды от  $W_{\Delta V} = 900 \text{ МДж/м}^3$  до  $1400 \text{ МДж/м}^3$  сопровождается увеличением в 2 раза  $\epsilon_0$  (от 2,5 до 5,2 %) и на порядок величины  $\Delta S/V$  (от 350 до  $3700 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ) и  $\beta_{250}$  (от 0,4 до 6 %).

Еще более высокие уровни давлений (до 1720 МПа) выдерживались в экспериментах осесимметричного сжатия железной руды боковым давлением  $\sigma_{2,3}$  [5]. Размеры модельных образцов цилиндрической формы составляли: диаметр  $d = 3 \text{ см}$ , высота  $h = 4-6 \text{ см}$ . Одноосное сжатие проводили на жестком серийном прессе. Объемное нагружение осуществляли на оборудовании, разработанном в Санкт-Петербургском горном институте в лаборатории механических испытаний. Испытание трехосного осесимметричного сжатия ( $\sigma_1 > \sigma_2 = \sigma_3$ ;  $\sigma_1 = \max$ ) проводили при трех уровнях давления:  $\sigma_{2,3} = 10$ ; 100 и 600 МПа.

На рис. 5 показаны диаграммы  $\sigma(\epsilon)$  для 8 образцов железной руды:

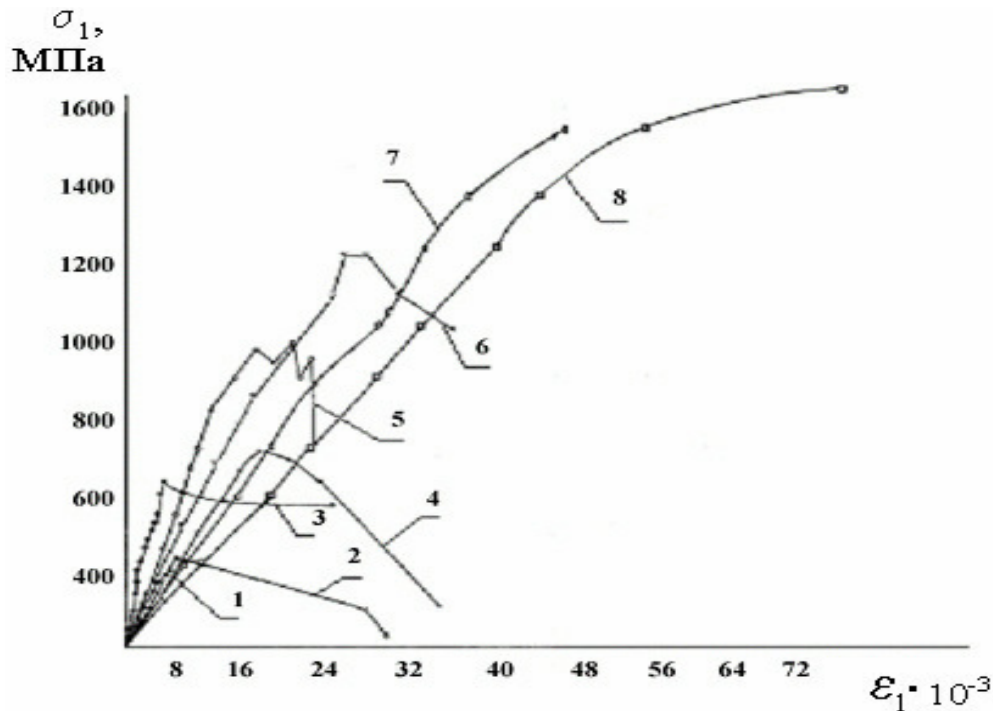


Рис. 5. Диаграммы  $\sigma(\epsilon)$  деформирования железной руды одноосным (1, 2) и трехосным (3-8) осесимметричным сжатием ( $\sigma_1 > \sigma_2 = \sigma_3$ ):  
 1 –  $\sigma_0 = 216$  МПа,  $\sigma_{2,3} = 0$  МПа; 2 –  $\sigma_0 = 259$  МПа,  $\sigma_{2,3} = 0$  МПа;  
 3 –  $\sigma_0 = 490$  МПа,  $\sigma_{2,3} = 10$  МПа; 4 –  $\sigma_0 = 580$  МПа,  $\sigma_{2,3} = 10$  МПа;  
 5 –  $\sigma_0 = 904$  МПа,  $\sigma_{2,3} = 100$  МПа; 6 –  $\sigma_0 = 1160$  МПа,  $\sigma_{2,3} = 100$  МПа;  
 7 –  $\sigma_0 = 1550$  МПа,  $\sigma_{2,3} = 600$  МПа; 8 –  $\sigma_0 = 1720$  МПа,  $\sigma_{2,3} = 600$  МПа

В условиях действия высоких боковых давлений отмечаем следующие особенности диспергирования железной руды. С ростом бокового давления увеличиваются  $\sigma_0$ ,  $\epsilon_0$  и  $W_{\Delta V}$ . Исследование позволило определить рациональные для диспергирования условия нагружения железной руды:  $\sigma_{2,3} \leq 10$  МПа,  $W_{\Delta V} \cong 200$  МДж/м<sup>3</sup>,  $\Delta S/V \cong 4000$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Затраты энергии на диспергирование в режимах действия давлений  $\sigma_{2,3} \cong 10$  МПа составляют порядка 900 Дж/м<sup>2</sup>.

Влияние величины давления на эффекты диспергирования имеет экстремальный характер. С увеличением боковых давлений  $\sigma_{2,3}$  более 100 МПа наблюдается рост  $\sigma_0$  от 1160 до 1720 МПа,  $\epsilon_0$  от 2,2 до 6,6%,  $W_{\Delta V}$  от 580 до 860 МДж/м<sup>3</sup>. Однако, количество мелких фракций  $\beta_{500}$  (менее 500 мкм) достигает максимума при  $\sigma_{2,3} = 10$  МПа и составляет  $\beta_{500} = 7,3\%$ .

Дальнейший рост давления  $\sigma_{2,3}$  на образец приводит к снижению степени диспергирования: при  $\sigma_{2,3} = 100$  МПа  $\beta_{500} = 5,2\%$ ;  $\beta_{250} = 4,9\%$ ; при  $\sigma_{2,3} = 600$  МПа  $\beta_{500} = 2,0-0,6\%$ ;  $\beta_{250} = 1,7-0,4\%$ . Величина свежесформированной поверхности  $\Delta S/V$  (м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>) разрушенного продукта становится меньше в 1,4-3,3 раза: от 3850 при  $\sigma_{2,3} = 10$  МПа до 2780 при  $\sigma_{2,3} = 100$  МПа и 1150 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> при  $\sigma_{2,3} = 600$  МПа).

Этот результат можно объяснить эффектами критического состояния ве-

**Збагачення корисних копалин, 2010. – Вип. 41(82) – 42(83)**

## **Підготовчі процеси збагачення**

щества при високих давлениях. В области  $\sigma_{2,3} \geq 100$  МПа с ростом в 3-4 раза уровня локальной плотности энергии  $W_{\Delta V}$  происходит значительная трансформация упругой энергии в тепло, пластические деформации и фазовые превращения. Образование жидкой фазы в руде обуславливает преимущественно пластичный механизм деформационного процесса, который становится преобладающим, что и снижает эффект диспергирования породы. Поведение конденсированной фазы подобно жидкости отображается плавностью изменения графика  $\sigma(\varepsilon)$  (см. кривые 7, 8 рис. 6).

Таким образом, новые достижения в статистической термодинамике и проведенный в данной работе теоретический анализ способствуют развитию новых представлений о природе диспергирования и установлению практически полезных закономерностей.

Величину критического давления  $P_{кр}$  можно рассчитать по соотношению [7]:

$$P_{кр} \cong \Delta H_{кр}^{исп} / 3\kappa V_{кр} = 0,093 \Delta H_{кр}^{исп} / V_{кр}, \quad (8)$$

где  $\kappa = P_o / P_{кр} = 3,584$  – критический коэффициент, характеризующий соотношение давлений реального газа и идеального  $P_o = RT_{кр} / V_{кр}$  в критическом состоянии.

Для ряда химических элементов, органических и неорганических веществ были рассчитаны значения  $P_{кр}$  и сопоставлены со справочными данными [8, 13, 14], установленными экспериментами. Расчеты оказались возможными для тех веществ, у которых были известны термодинамические параметры их критического состояния. Статистическая обработка массива данных для 110 веществ с разнообразными физико-химическими свойствами, позволила установить 5 % – ную точность совпадения расчета по формуле (8) с экспериментами.

Такой результат указывает на возможность использования формулы (8) для прогнозной оценки критических параметров веществ в широком диапазоне изменения плотности  $\rho_c$  и молярной массы  $M$ :  $\rho_c = 30,1-3250$  кг/м<sup>3</sup>,  $M = 2,02-352$  кг/моль. Расчетные значения критических параметров сравниваемых веществ отличаются более, чем на 3 порядка:  $T_c = 5,19-16250$  К;  $P_c = 0,21-1067$  МПа.

На рис. 6 показана связь экспериментальных значений критического давления  $P_{кр}$  (МПа) и удельной энергии  $\Delta H/V$  (МДж/м<sup>3</sup>) фазового перехода (испарения) для 27 конденсированных веществ различного вида. Графики I и II соответствуют максимальному и минимальному уровню  $P_{кр}$ .

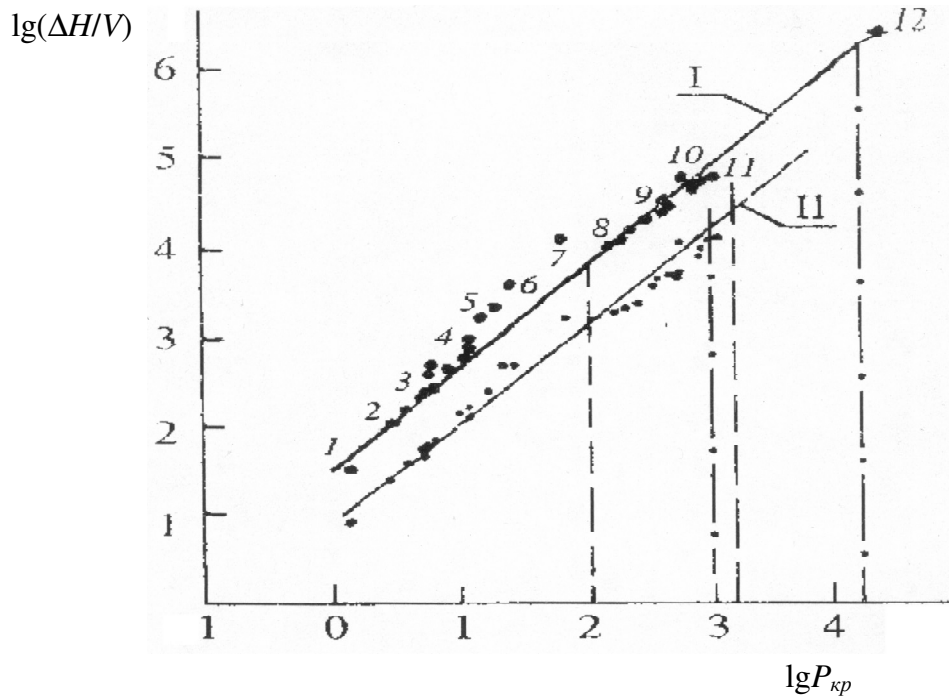


Рис. 6. Связь  $\lg(\Delta H/V)=f(\lg P_{кр})$  экспериментальных значений критического давления  $P_{кр}$  (МПа) и удельной энергии  $\Delta H/V$  (МДж/м<sup>3</sup>) фазового перехода конденсированных веществ: I –  $\Delta H^{max} / V_o$ ; II –  $\Delta H^{min} / V_{кр}$ ;

1 – H<sub>2</sub>; 2 – Ne, N<sub>2</sub>; 3 – Kr, Xe, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>; 4 – Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cs;  
5 – H<sub>2</sub>O, K; 6 – Na; 7 – Li; 8 – Pb, Sn, In, Mg; 9 – Al, Ge, Ga;  
10 – Mo; 11 – Cr, V, Ti, Zr [7];

12 – теория (акт разрыва межатомных связей); теоретическая прочность кварцевого стекла ( $\sigma = 25$  ГПа) [20];

---- интервал предела прочности для природных материалов при их объемном сжатии (уголь, тальк, песчаник, железная руда);

- · - · - интервал микротвердости (породы, кристаллы, полимеры, стекла)

График I рекомендуется для оценки фазовых переходов природных сред в естественных условиях (включая большую глубину), а также для оценки технологических процессов (взрыв, бурение, дробление, диспергирование). Для веществ в состоянии фазового перехода жидкость-пар, (конденсированная среда является жидкостью, твердым раствором) более приемлем для прогноза  $\Delta H/V$  график II.

Точка 12 графика I рис. 6 соответствует теоретической прочности кварцевого стекла ( $\sigma = 25$  ГПа) [16], а плотность энергии рассчитана для акта разрыва межатомных связей [5], которую следует понимать как меру энергии для деструкции плотной среды до атомных и молекулярных фрагментов. Пунктиром обозначены интервалы предельной прочности природных материалов при нагружении объемным сжатием и границы измеренной микротвердости пород, кристаллов, полимеров и стекол по опытным данным работ [5, 13-16].

Таким образом, критическое давление  $P_{кр}$  можно признать достоверной прогнозной оценкой прочности межатомных связей вещества (прочность на

## Підготовчі процеси збагачення

микроуровне) в энергетических полях любого вида. Результаты экспериментальных измерений микротвердости и предела прочности материалов различными методами (вдавливание штампа, статическое и динамическое сжатие, объемное и одноосное, разрыв пленки), показанные в таблице, позволяют сделать вывод о соответствии по порядку величины прочности веществ (или микротвердости) уровню оценок критического давления.

Опытные данные микротвердости и предела прочности различных материалов

Материал	$\sigma_0$ , МПа	Метод измерения (оценки)
Стекло кварцевое	До 15 000	Виккерса
Полимеры	До 10 000	Разрыв пленки
Кристаллы $\text{SiO}_2$	До 5 000	Виккерса
Кристаллы $\text{MgO}$	До 4200	Виккерса
Песчаник	До 3530	Шрейнера
Мелкозернистый – " –	До 4100	Вдавливание плоского штампа
Мрамор	До 920	Вдавливание плоского штампа
Сланец	До 2 000	Шрейнера
Железная руда	433-1720	Объемное сжатие
Песчаник	392	Статическое объемное сжатие
Тальк	224	Статическое объемное сжатие
Уголь	104	Статическое объемное сжатие
Песчаник	До 680	Динамическое одноосное сжатие

### Выводы

1. Новый подход к описанию процесса диспергирования с позиций статической термодинамики, как критического явления в конденсированной фазе вещества, основан на использовании новой концепции о совпадении значений внутренней энергии в критической точке с энергией испарения  $\Delta H_{кр}^{исп}$  вещества в критическом состоянии. Это учтено в новом уравнении реальных газов в приведенной форме, описывающем критическое состояние и распад конденсированной фазы вещества при высоких давлениях и высоких температурах.

2. Применительно к процессу диспергирования предлагается характеризовать способность к образованию тонкодисперсных фрагментов и частиц вещества его термодинамическими характеристиками в критическом состоянии, в частности, критической температурой  $T_{кр}$  и критическим давлением  $P_{кр}$ .

3. Прогнозная оценка локальной плотности энергии  $W_{\Delta V}$  в зонах микродиспергирования вещества (микронные и субмикронные размеры частиц) возможна на основе экспериментальной оценки критической температуры  $T_{кр}$  фазового перехода и расчета удельной энергии  $\Delta H_{кр}^{исп}$  фазового перехода (испарения, сублимации) вещества в критическом состоянии:  $W_{\Delta V} \cong \Delta H_{кр}^{исп} \cong 3 R T_{кр}$ .

4. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что при нагружении твердых тел в энергетических полях любого вида прогнозной оценкой прочности вещества на микроуровне (микротвердости) может служить критическое давление  $P_{кр}$  фазового перехода (испарения, сублимации).

**Список литературы**

1. **Пилов П.И., Горобец Л.Ж.** Анализ функционирования геотехнических систем с позиций закономерностей микроразрушения // Горный журнал. – 2009. – №5. – С. 29-34.
2. О проявлении масштабного фактора в динамике разрушения горных пород и их массивов / **П.И. Пилов, Л.Ж. Горобец, А.Н. Москалев и др.** // Науковий вісник НГУ. – 2006. – № 6. – С. 3-7.
3. **Горобец Л.Ж., Лютый А.И.** Связь термодинамических параметров горных пород на глубине // Вибрации в технике и технологиях. – 1998. – № 4(8). – С. 59-61.
4. О физико-химическом преобразовании горных пород в зонах сейсмоактивных разломов / **В.В. Ружич, Г.А. Тихонова, В.А. Медведев, и др.**// Эндогенные процессы в зонах глубинных разломов: Тез. докл. Всес. совещания. – Иркутск: АН СССР СО, 1989. – С. 17-19.
5. **Горобец Л.Ж.** Развитие научных основ измельчения полезных ископаемых. Автореферат доктора технических наук. – Днепропетровск. – НГУ. – 2004. – 35с.
6. **Лютый А.И., Горобец Л.Ж., Дуброва С.Б.** О термодинамических характеристиках критического состояния веществ // Физика и техника высоких давлений. – 1997. – Т.7. – № 2. – С. 137-143.
7. **Лютый А.И., Горобец Л.Ж., Дуброва С.Б.** Термодинамический расчет критического давления веществ и его техническое приложение // Физика и техника высоких давлений. – 1997. – Т.7. – № 3. – С. 81-88.
8. **Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В.** Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
9. **Лютый А.И.** Способ получения уравнения состояния реальных газов в статистической механике Гиббса / Гос. горн. акад. – Дн-ск, 1995. – Деп. в ГНТБ Украины 20.06.95, № 1563. – Укр. 95.
10. **Лютый А.И.** Анализ уравнения состояния реального газа // Сб. научных статей. – Дн-ск, НГУ, 2005. – С. 113-121.
11. **Kondepudi D., Prigogine I.** Modern thermodynamics. From heat to dissipative structures. – Chichester – New York – Weinheim – Brisbane – Toronto – Singapore. – 1999. – P. 17.
12. **Гиббс Дж. В.** Основные принципы статистической механики. – М.: ГИТЛ, 1946. – 415 с.
13. **Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В.** Ударно-волновые явления в конденсированных средах. – М.: Янус, 1996. – 408 с.
14. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Теория упругости. – М.: Наука, 1987. – 248 с.
15. **Лютый А.И., Поповченко** Строение земли и геологические процессы в свете релаксации упругой энергии вещества недр. – Дн-ск, НГУ, 2005. – 69 с.
16. **Лютый А.И., Глушко Л.Н.** О скачке энтропии при плавлении. – Дн-ск: ДГИ, 1986. – 12 с. – Деп. в УкрНИИТИ. – № 397. – Укр. 86.
17. **Варгафтик Н.В.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 420 с.
18. Таблицы физических величин: Справочник / Под редакцией **И.К. Кикоина.** – М.: Атомиздат, 1976. – 272 с.
19. **Тамуж В.П., Куксенко В.С.** Микромеханика разрушения полимерных материалов. – Рига: Зинатне, 1978. – 294 с.
20. **Левко В.К., Мазурин О.В.** Свойства кварцевого стекла. – Л.: Наука, 1985. – 81 с.

© Пилов П.И., Горобец Л.Ж., Лютый А.И., 2010

*Надійшла до редколегії 12.04.2010 р.  
Рекомендовано до публікації д.т.н. І.К. Младецьким*