

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

### РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКОГО ПАРАМЕТРА ВЕЩЕСТВА В ЗАДАЧЕ ОЦЕНКИ ЭНЕРГИИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Процесс диспергирования – это завершающая стадия разрушения нагруженного твердого тела, которая включает распад конденсированной фазы в результате необратимых разрывов межатомных связей по авторезонансному механизму с образованием тонкодисперсных фрагментов (порядка долей, единиц и десятков микрон).

Тот факт, что в классификацию степени диспергирования конденсированной фазы вещества входит также измельчение его до молекулярного состояния, сближает проблематику теоретического описания процесса диспергирования и испарения вещества. Обычно затраты работы при измельчении связывают с увеличением поверхности частиц и затраты энергии оценивают в Дж/см<sup>2</sup>, а энергию фазового перехода "жидкость-пар" или "твердое тело-пар" представляют в массовых Дж/кг, Дж/моль или объемных Дж/м<sup>3</sup> соотношениях.

Различие здесь чисто внешнее. Если представлять себе конденсированную фазу вещества, состоящей из молекул в виде кубической ячейки, то пересчет энергии испарения на объем одной такой частицы к поверхности шести квадратных граней, ограничивающих данный объем, приводит к значениям, совпадающим со справочными данными конкретных химических веществ. В поле зрения процессов диспергирования всегда находится активирование вещества для повышения интенсивности его физико-химического взаимодействия с окружающей средой, что важно для разнообразных практических целей. Энергетика испарения интересна как важнейшая характеристика физического процесса, имеющего универсальный характер.

В работах [1-3] показана возможность описания процесса диспергирования как критического явления в конденсированной фазе вещества на базе новых достижений в статистической термодинамике. При нагружении тел энергией (механической, тепловой, электрической, магнитной, энергией ультразвука или СВЧ) для разрушения должно реализоваться превышение некоторого порогового (критического) уровня плотности энергии в веществе.

Распад конденсированной фазы на молекулы или атомы (микродиспергирование) возможен при достижении внутренней энергией величины  $U_{кр}$ , равной молярной теплоте испарения  $E_0$ :

$$U_{кр} \cong E_0, \quad (1)$$

Совпадение значений внутренней энергии с энергией испарения в крити-

## **Підготовчі процеси збагачення**

ческом состоянии проверено для простых веществ в диапазоне изменения  $E_0$  и  $T_{кр}$  на два порядка:  $E_0 = 4,09-426,6$  кДж/моль,  $T_{кр} = 126,2$  (азот)-16250 K (цирконий) [1].

Начало диспергирования связано с достижением критической плотности энергии  $W_{\Delta V}$  в активных локальных зонах деформируемого твердого тела, причем, уровень  $W_{\Delta V}$  должен быть достаточным для запуска авторезонансного механизма разрушения межатомных связей [4].

В этой связи локальная плотность энергии  $W_{\Delta V}$  при диспергировании равнозначна по смыслу молярной теплоте испарения  $E_0$  фазового перехода (испарения, сублимации) вещества в критическом состоянии.

В классификации дисперсных частиц по размерам наряду с грубодисперсными видами ( $10^{-1}-10^{-4}$  см), коллоидными ( $10^{-5}-10^{-6}$  см) и макромолекулярными ( $10^{-7}$  см), существует также молекулярная и атомная дисперсность [5].

Измельчение вещества до размеров частиц 10-40 мкм осуществляют механическими способами, а достижение молекулярной и атомной дисперсности связывают с действием на конденсированную фазу вещества тепловых флуктуаций и авторезонансных (релаксационных) колебаний кристаллической решетки [4, 6].

На стадии автоколебательного резонанса разрушаемого тела реализуется предельная скорость перестройки кристаллической решетки вещества и максимальная величина КПД диспергирования [4, 6]. Из этого следует, что для приближения скорости нагружения частиц к критической скорости авторезонанса, необходимо обеспечивать более "жесткий" (высокоскоростной и высокочастотный) импульсный режим нагружения частиц в процессе их измельчения. Практика измельчения подтверждает перспективность для получения высокодисперсных порошков газоструйного способа измельчения, включающего термодинамическое высокоскоростное (до км/с) нагружение частиц с использованием энергии сжатого рабочего газа (воздуха, продуктов сгорания газообразного топлива) с температурой 400-600 °C [4].

В настоящее время весьма важны вопросы производства наноматериалов и развития нанотехнологий. Полагаем, что в этой связи актуальной задачей является обоснование и развитие термодинамического подхода для расчета затрат энергии и степени диспергирования до молекулярного состояния вещества.

В работе [8] методами статистической термодинамики [9] было получено выражение для вероятности испарения вещества

$$w_n = \frac{q_n^n}{Z} = \frac{\left[ \frac{N \cdot \alpha - n + 1}{n + 1} \cdot \tau^{i/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT_{кр}} \left(\frac{1}{\tau} - 1\right)\right) \right]^n}{Z}, \quad (2)$$

где  $q_n$  – коэффициент вероятности события, что в паровой фазе находится  $n$  молекул из полного числа частиц  $N$ , составляющих термодинамическую систему пар – конденсированная фаза;  $Z$  – большая статистическая сумма;  $E_0$  – те-  
**Збагачення корисних копалин, 2013. – Вип. 52(93)**

## Підготовчі процеси збагачення

плота испарения в расчете на один моль вещества;  $T_{кр}$  – критическая температура;  $i$  – число степеней свободы молекулы;  $\tau = T/T_{кр}$  – приведенная температура,  $\alpha = v/v_{кр}$  – приведенный удельный объем ( $v = V/N$  и  $v_{кр} = V_{кр}/N_A$ ;  $V_{кр}$  – критический объем;  $N_A$  – число Авогадро).

Используя соотношения статистической термодинамики [9], можно с помощью (2) получить термическое уравнение состояния реального газа

$$\pi = \frac{K_k \tau \sum_{n=0}^N \frac{n}{N\alpha - n + 1} \cdot q_n^n}{Z}, \quad (3)$$

где  $\pi = p/p_{кр}$  – приведенное давление;  $p_{кр}$  – критическое давление;  $K_k$  – безразмерный параметр, получивший название критического коэффициента, который определяется соотношением

$$K_k = \frac{RT_{кр} \rho_{кр}}{p_{кр} M}, \quad (4)$$

где  $\rho_{кр}$  – критическая плотность;  $M$  – молярная масса вещества.

В табл. 1 приведены значения этого параметра для ряда веществ [5]. В списке веществ фигурируют одноатомные (He), двухатомные (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) и многоатомные (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) газы. Учитывая, что из термодинамических параметров вещества в критическом состоянии наименее точно определяется плотность, можно полагать, что критические коэффициенты указанных веществ достаточно близки друг к другу. Поэтому имеет смысл оперировать средним значением этой величины, которое равно  $\langle K_k \rangle_{эксн} = 3,664$ .

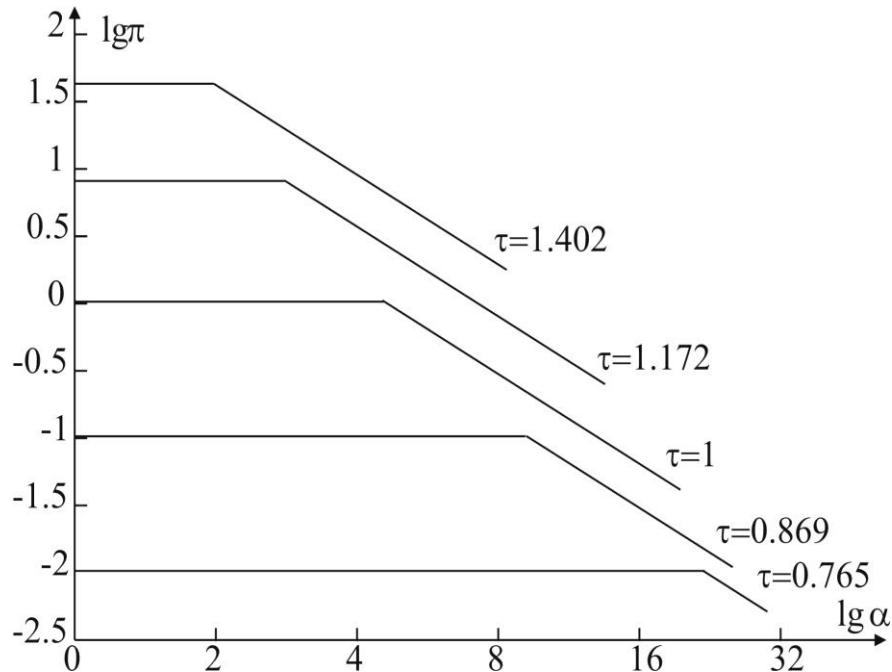
Вещество	$(K_k)_{эксн}$	$\langle K_k \rangle_{эксн}$	$(K_k)_{расч}$
He	3,03		
H <sub>2</sub>	3,013		
N <sub>2</sub>	3,42		
O <sub>2</sub>	3,42		
SO <sub>2</sub>	3,60	3,664	3,584
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,76		
H <sub>2</sub> O	4,46		
CO <sub>2</sub>	4,49		

В критической точке  $\tau = \pi = \alpha = 1$ . Тогда из (3) для критического коэффициента получаем значение  $K_k = 3,584$ , что хорошо согласуется со средним значением  $\langle K_k \rangle_{эксн}$ , полученным по справочным данным, приведенным в таблице.

На рисунке в логарифмическом масштабе представлены расчетные изотермы реального газа при пяти значениях приведенной температуры. Приве-

## Підготовчі процеси збагачення

денное давление рассчитывали по формуле (3). Совпадение расчетных изотерм с экспериментальными [10] на участках фазового перехода и идеального газа воспринимается визуально (при больших  $\alpha$  до излома графика – область идеального газа или ненасыщенного пара; горизонтальный участок – область сосуществования двух фаз – жидкости и пара).



В работе [10] было показано, что функция распределения вероятности (2) имеет колоколообразный вид с острым максимумом. Это обстоятельство позволило вместо большой статистической суммы  $Z$  использовать статистический интеграл, который с помощью  $\delta$  – функции Дирака позволяет свести формулу расчета приведенного давления к простому виду

$$\pi = K_k \frac{\tau}{2,506} \cdot \frac{1}{N \cdot \alpha / n_m - 1}, \quad (5)$$

где  $n_m$  – число частиц в газовой фазе ( $0 \leq n_m \leq N$ ). Эта величина находится из трансцендентного уравнения

$$\ln[(N \cdot \alpha / n_m - 1) \cdot A(\tau)] - \frac{N \cdot \alpha / n_m}{N \cdot \alpha / n_m - 1} = 0,$$

где  $A(\tau) = \tau^{i/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT_{kp}}(1/\tau - 1)\right)$  – множитель, зависящий от приведенной температуры.

Поскольку полученное уравнение состояния реального газа имеет универсальный характер, а величина критического безразмерного параметра согласу-

**Збагачення корисних копалин, 2013. – Вип. 52(93)**

## **Підготовчі процеси збагачення**

ється со справочными данными, полагаем возможным применение параметра  $K_k$  (4) для оценки теоретической прочности вещества по величине критического давления  $p_{кр}$ . Величину  $p_{кр}$  рассчитаем по соотношению [7]:

$$p_{кр} \cong E_0 / (3 K_k V_{кр}). \quad (6)$$

Энергия диспергирования до молекулярного состояния есть не что иное как скрытая теплота испарения, которая может быть рассчитана с помощью уравнения состояния. Таким образом, в формуле (6) скрытая теплота испарения  $E_0$  может служить оценкой энергии диспергирования до молекулярного состояния.

Расчеты возможны для тех веществ, у которых известны термодинамические параметры их критического состояния [11-13]. Статистическая обработка массива данных для более чем 100 веществ позволила установить высокую точность (5%) совпадения расчетных величин со справочными данными, установленными экспериментально. Таким образом, формула (4) пригодна для прогнозной оценки критических параметров веществ в широком диапазоне изменения плотности  $\rho_{кр}$  и молярной массы  $M$ :  $\rho_{кр} = 30,1-3250$  кг/м<sup>3</sup>,  $M = 2,02-352$  кг/моль. Расчетные значения критических параметров сравниваемых веществ отличаются более, чем на 3 порядка:  $p_{кр} = 0,21-1067$  МПа,  $T_{кр} = 5,19-16250$  К.

Резюмируя вышесказанное, можно утверждать, что полученное с помощью статистической термодинамики уравнение состояния реального газа, имеющее универсальный характер и согласующееся с данными эксперимента во всей области изменения термодинамических параметров вещества, позволило рассчитать критический коэффициент, хорошо согласующийся со справочной информацией для индивидуальных химических веществ. Так как энергия диспергирования до молекулярного состояния есть не что иное, как скрытая теплота испарения, то она может быть рассчитана с помощью уравнения (6).

### **Список литературы**

1. 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.
2. 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.
3. Лютый А.И., Глушко Л.Н., Горобец Л.Ж., Процесс диспергирования с позиций статистической термодинамики // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2011. – Вип. 46(87). – С. 69-74.
4. Горобец Л.Ж. Развитие научных основ измельчения полезных ископаемых: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Днепропетровск, НГУ. – 2004. – 35с.
5. Ребиндер П.А. Избранные труды. – М.: Наука, 1978. – Т. 1. – 368 с.
6. Бовенко В.Н. Синергетические эффекты и закономерности релаксационных колебаний в состоянии предразрушения твердого тела: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук, 01.04.07. – М.: МИЭМ, 1990. – 30 с.
7. Лютый А.И. Способ получения уравнения состояния реального газа в статистической

## **Підготовчі процеси збагачення**

механике Гиббса // Гос. горн. акад. – Д., 1995. – Деп. в ГНТБ України 20.06.95, № 1563 – Укр. – 29 с.

8. Лютый А.И., Глушко Л.Н. Термическое уравнение состояния реального газа // Науковий вісник НГУ. – 2004. – № 1. – С. 27-34.

9. Гиббс Дж.В. Основные принципы статистической механики. – М.: ГИТТЛ, 1946. – 203с.

10. Лютый А.И., Глушко Л.Н., Остапенко А.А. Элементы статистической термодинамики в курсе физики. – Д.: НГУ, 2011. – С. 198.

11. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 245 с.

12. Варгафтик Н.В. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 420 с.

13. Таблицы физических величин: Справочник / Под редакцией И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 272 с.

© Лютый А.И., Глушко Л.Н., Горобец Л.Ж., 2013

*Надійшла до редколегії 25.03.2013 р.  
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*