

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

## **ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ В ТЕОРИИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

### *Постановка проблемы*

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) с высокой вероятностью перехода вещества в экстремальное состояние. В энергетических полях любого вида наблюдаются микроструктурные превращения и перестройки минералов породы, обусловленные образованием трещин, диспергированием, фазовыми переходами, аморфизацией, химическими реакциями [1-3]. При изучении природных тектонических процессов в геофизической среде (горные удары, выбросы угля и газа, землетрясения) 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, фазовых превращений в минералах при тепловом или динамическом воздействии, окислительно-восстановительные процессы с выделением или поглощением тепла. Изучение изменений вещества в условиях новых технологий приобретает актуальное значение, и фундаментом этих исследований, несомненно, должна быть термодинамика.

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.

Современные достижения в физике разрушения позволяют считать диспергирование термодинамически неравновесным процессом, инициируемым акустическими волнами в результате возникновения автовозбуждений активности вещества вблизи дефектов кристаллической решетки [2, 5].

Известно, что фундаментальными физическими характеристиками вещества являются термодинамические параметры его критического состояния (кри-

## Підготовчі процеси збагачення

тические температура, давление, объем) и энергии фазового перехода (скрытой теплоты плавления, испарения) [6-8].

*Целью данной работы* является разработка термодинамического подхода к описанию процесса диспергирования как критического явления в конденсированной фазе вещества на базе новых достижений в статистической термодинамике.

*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. 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 между температурой и внутренней энергией одного моля воды при давлении 1 атм [11]. Критическими точками на графике являются: температура плавления льда (0 °С) и температура кипения жидкой фазы вещества (100 °С). В точке плавления, обусловленного поглощением тепла, температура не изменяется вплоть до полного плавления льда.

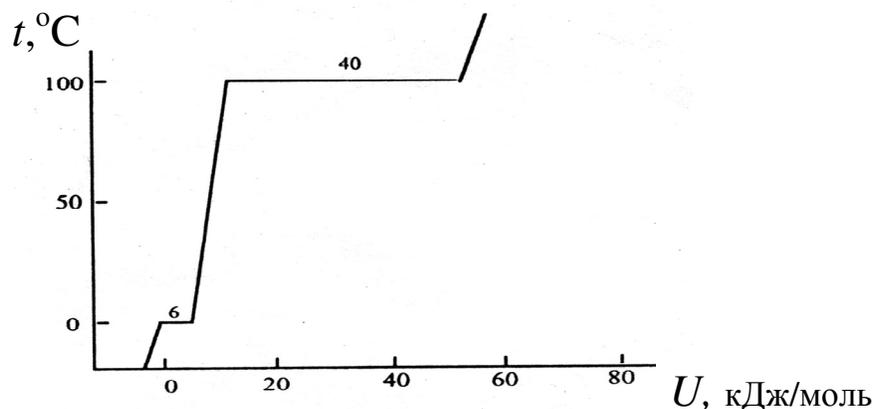


Рис. 1. Зависимость температуры от внутренней энергии одного моля  $H_2O$  при давлении 1 атм

При указанных термодинамических параметрах вещества имеет место скачок энтропии воды  $\Delta S_{пл} \cong 22$  Дж/моль·К,  $\Delta S_{исп} \cong 107$  Дж/моль·К. Теплоты плавления и испарения составляют при этом соответственно:  $\Delta H_{пл} \cong T_{пл}$ ,

## Підготовчі процеси збагачення

$\Delta S_{пл} \cong 6$  КДж/моль и  $\Delta H_{уcn} \cong T_{уcn} \cdot \Delta S_{уcn} \cong 40$  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 [6, 7, 9, 10, 15, 21] на базе статистической механики Гиббса Дж.В. [12] была теоретически получена большая сумма по состояниям реального газа  $z$ :

$$Z = \sum_{n=0}^N \left\{ \frac{N \cdot \alpha - n + 1}{n + 1} \cdot \tau^i \cdot \exp[-r(\tau^{-1} - 1)] \right\}^n \quad (1)$$

где  $\tau = T/T_k$  – приведенная температура;  $\alpha = V/V_k$  – приведенный объем;  $T$  и  $V$  – термодинамические параметры вещества, а  $T_k$  и  $V_k$  их критические значения;  $r = \Delta H_{уcn}/(RT_k)$ ;  $i$  – число степеней свободы молекулы;  $N$  – полное число частиц в системе. Область изменения параметров  $1 \leq \alpha \leq \infty, 0 \leq \tau \leq \infty$ .

С помощью (1) было рассчитано термическое уравнение состояния реального газа в приведенной форме ( $\pi = p/p_k$ ,  $p$  – давление,  $p_k$  – его критическое значение):

$$\pi = \frac{3,58 \cdot \tau}{\left(\frac{N \cdot \alpha}{n_m}\right) - 1}, \quad (2)$$

где  $n_m$  – число частиц в газовой фазе при данном объеме  $\alpha$  и температуре  $\tau$ , пределы изменения которого ( $0 \leq n_m \leq N$ ). При абсолютном нуле температуры  $n_m = 0$ , т.е. газовая фаза отсутствует, а при некотором минимальном объеме  $\alpha_{\min}$  исчезает конденсированная фаза и, следовательно,  $n_m = N$ . На первом участке графика зависимости  $\pi = f(\alpha)$  давление в системе не меняется (участок фазового равновесия конденсированной и паровой фаз), а при  $\alpha > \alpha_{\min}$  давление становится обратно пропорциональным объему ( $\pi \sim \alpha^{-1}$ ).

На рис. 2 показаны расчетные изотермы реального газа, полученные из соотношения (2), которые иллюстрируют соответствие с данными эксперимента. В точке  $\alpha = \alpha_{\min}$  график зависимости  $\pi = f(\alpha)$  испытывает излом, который особенно четко выражен при температурах меньше критической.

Рассмотрим применимость полученных результатов для оценки критического явления диспергирования вещества в нагруженном твердом теле как фа-

## Підготовчі процеси збагачення

зового 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.

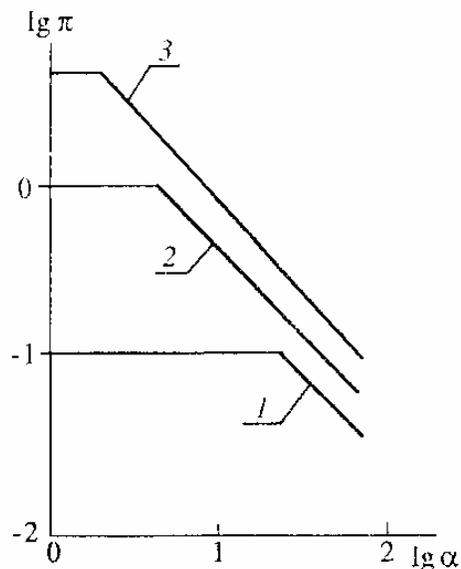


Рис. 2. Изотермы реального газа:

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 ( $\tau = 1,5$ )

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 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:

$$P_{у.н.} = D W_{у.н.}, \quad (3)$$

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  $C \leq 3R$ .

Резюмируя, можно сказать, что полученное термическое уравнение состояния реального газа в приведенной форме является универсальным соотношением, позволяющим рассчитывать давление насыщенного пара или газа во всей области изменения термодинамических параметров (температуры и объема) независимо от химической природы индивидуального вещества. Решение этой проблемы стало возможным благодаря четкой формулировке специфики системы, именуемой реальным газом, в частности, его свойства превращаться в другие агрегатные состояния (жидкость, твердое тело) с одной стороны, и более достоверного определения математического вида линейной функции энергии, которую предложил Гиббс при формулировке своего канонического распределения, с другой стороны.

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

$$Z \cong \sum_{n=0}^N [\tau^3 \exp\left(\frac{-H_{пл}}{RT_{пл}}\right) (\tau^{-1} - 1)]^n \quad (4)$$

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 десятков молекул. Поэтому верхний предел суммирования в (4)  $N \cong 10^{-1} \cdot N_A$  (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 пре-

## **Підготовчі процеси збагачення**

кращється, аналогічна картина супроводжує і процес плавлення. Теплоємність речовини  $C$  при наближенні до точки плавлення робить різкий стрибок із-за великої флуктуації числа частинок в твердій і рідкій фазах:

$$C = dQ/dT \cong 3 \cdot K \langle n \rangle \left( \frac{\Delta H_{пл}}{RT_{пл}} + 3 \right) \cdot K (\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2), \quad (5)$$

де  $K$  – постійна Больцмана, а  $(\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2)$  – дисперсія числа частинок.

Відміння процесів плавлення і випаровування складає в тому, що перший здійснюється практично без зміни об'єму, зайнятого речовиною (щільності твердого тіла і рідини практично однакові), в той час як при кипінні рідини важливо співвідношення між об'ємом ємності, в якій знаходиться речовина, і об'ємом її конденсованої фази. Тому точка плавлення і критична температура для цього процесу – величини, що збігаються одна з одною, і можуть розглядатися як характерні параметри речовини. В той же час для процесів кипіння (випаровування) існує неперервне множинство таких точок, залежаних від тиску в термодинамічній системі. Поведіння теплоємності твердого тіла поблизу точки плавлення (5) подібно ситуації при кипінні.

Висшеизложеному теоретичному матеріалу може служити фізичною основою для розвитку представлень про процес і енергетичні критерії диспергування. Приймаємо за вихідні наступні теоретичні положення.

Критерієм енергетичної міцності кристалічної структури у гірських порід (розвалу цілісності матеріалу) може служити величина  $\Delta H$  (Дж/моль) теплоти плавлення. Початок диспергування пов'язано з досягненням критичної щільності енергії  $W_{\Delta V}$  в активних локальних зонах деформованого твердого тіла, причому, рівень  $W_{\Delta V}$  повинен бути достатнім для запуску авторезонансного механізму руйнування міжатомних зв'язків [5].

Умовою диспергування матеріалу (утворення тонкодисперсних фрагментів і частинок) є розпад (микродиспергування) конденсованої фази на молекули або атоми при досягненні в термодинамічній системі внутрішньої енергії  $U_{кр}$  величини, рівної теплоті випаровування  $\Delta H_{кр}^{исп}$  речовини в критичній точці:

$$U_{кр} \cong C_{ж} T_{кр} = \Delta H_{кр}^{исп}, \quad (6)$$

де  $C_{ж}$  – теплоємність речовини в точці плавлення.

Згідно з експериментальними даними величина теплоти випаровування в критичній області не перевищує менше  $0,6 \Delta H$  ( $\Delta H$  – енергія фазового переходу в точці плавлення,  $\Delta H_{кр}^{исп} \cong (0,6 \dots 0,8) \Delta H$ ) [6].

В критичному стані навантаженого і руйнуваного матеріалу внутрішня енергія речовини досягає значення прихованої теплоти випаровування, і фізичний критерій  $\Delta H_{кр}^{исп}$  грає роль потенціального (енергетичного) бар'єру.

## Підготовчі процеси збагачення

ера, 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, которые составляют основу саморазрушения-диспергирования, так же как и фазового перехода в критической точке.

Из этого следует, что локальная плотность энергии при диспергировании равнозначна по смыслу и равновелика по порядку удельной энергоемкости фазового перехода (испарения, сублимации) вещества в критическом состоянии. Величина  $W_{\Delta V} \cong \Delta H_{кр}^{исп}$  определяет по сути уровень плотности энергии для образования молекулярных и атомных фрагментов вещества в критической точке:

$$W_{\Delta V} \cong \Delta H_{кр}^{исп} \cong 3 R T_{кр}. \quad (7)$$

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 энергоемкости диспергирования  $W_{\Delta V}$  на основе экспериментальной оценки критической температуры  $T_{кр}$  фазового перехода и расчета по (7) параметра  $\Delta H_{кр}^{исп}$ .

На рис. 3 показана зависимость от критической температуры удельной энергии  $\Delta H_{кр}$  фазового перехода различных веществ (испарение, сублимация). Зависимости получены с использованием справочных данных, приведенных в работах [17, 18]. Графики указывают на четкую связь  $\Delta H_{кр} \cong 3R T_{кр}$  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  $\rho_o$  плотности конденсированной фазы вблизи точки плавления:

$$\Delta H^{макс} / V_o \cong \Delta H_{исп} \cdot \rho_o / M \text{ при } \alpha = 1. \quad (8)$$

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

$$\Delta H^{мин} / V_{кр} \cong 0,6 \Delta H_{исп} \cdot \rho_{кр} / M \text{ при } \alpha = 4,5 \quad (9)$$

## Підготовчі процеси збагачення

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

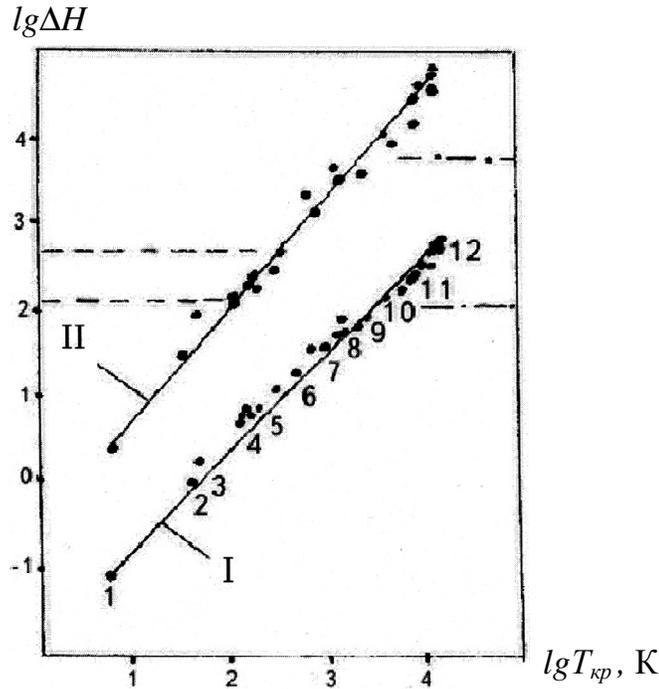


Рис. 3. Зависимости  $\lg \Delta H = f(\lg T_{кр})$  удельной энергии  $\Delta H$  фазового перехода (испарение, сублимация) веществ от их критической температуры  $T_{кр}$  (К):

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

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 микровдавлением 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 объ-

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

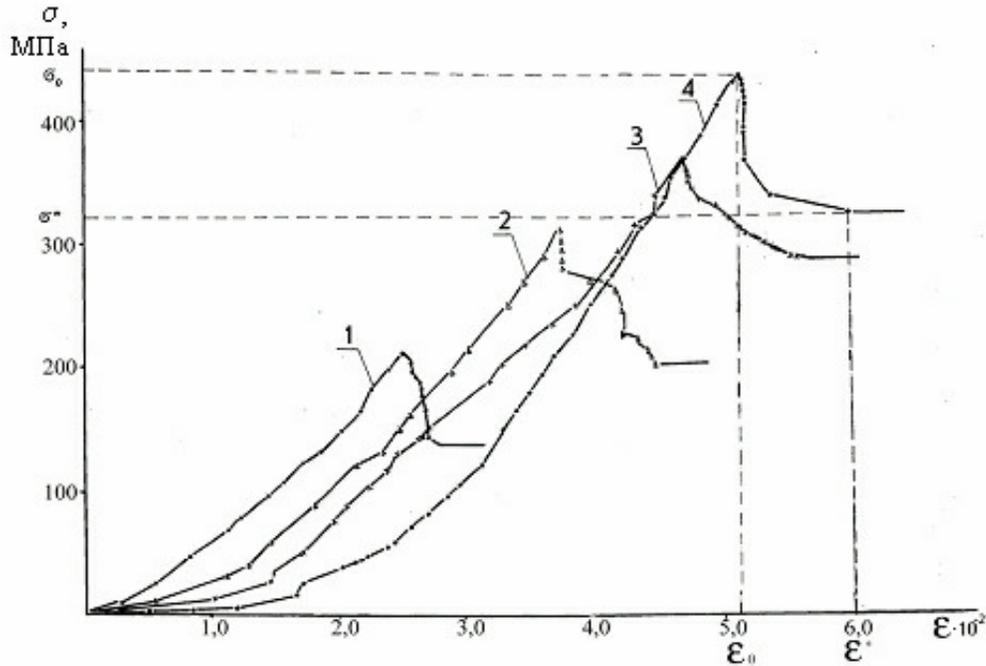


Рис. 4. Зависимости  $\sigma(\varepsilon)$  при объемном деформировании железной руды;  $V=125 \text{ см}^3$ ; предел прочности (МПа): 1 – 215; 2 – 311; 3 – 365; 4 – 433

Опыты показали, что в режимах с повышенной концентрацией напряжений наблюдается увеличение деформации  $\varepsilon_0$  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  $\varepsilon_0$  (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  $h = 4 \dots 6 \text{ см}$ . 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 ( $\sigma_1 > \sigma_2 = \sigma_3$ ;  $\sigma_1 = \text{max}$ ) проводили при трех уровнях давления:  $\sigma_{2,3} = 10$ ; 100 и 600 МПа.

## Підготовчі процеси збагачення

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

- 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;

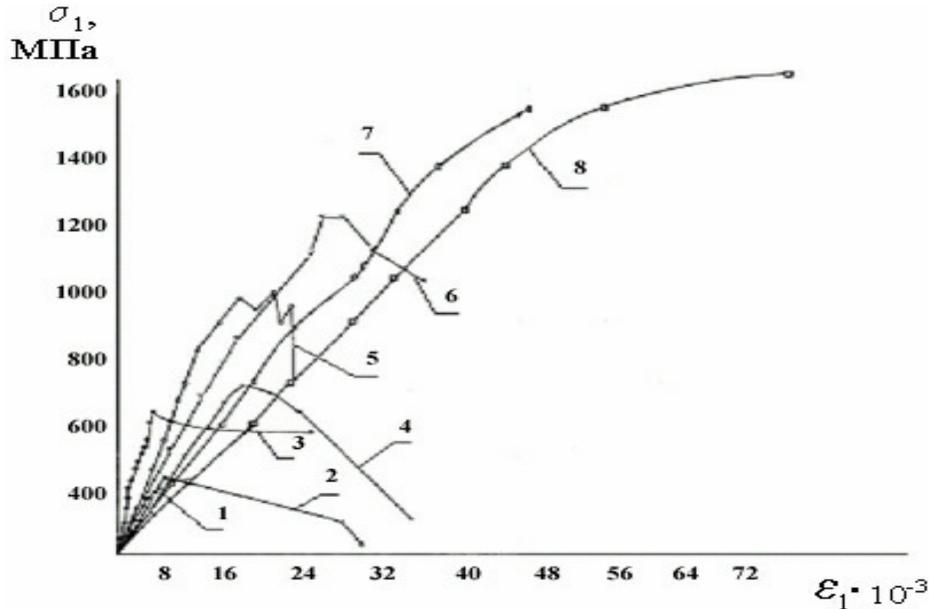


Рис. 5. Диаграммы  $\sigma(\varepsilon)$  деформирования железной руды одноосным (1, 2) и трехосным (3-8) осесимметричным сжатием ( $\sigma_1 > \sigma_2 = \sigma_3$ )

В условиях действия высоких боковых давлений отмечаем следующие особенности диспергирования железной руды. С ростом бокового давления увеличиваются  $\sigma_0$ ,  $\varepsilon_0$  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,  $\varepsilon_0$  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  $\beta_{500} = 2,0 \dots 0,6\%$ ;  $\beta_{250} = 1,7 \dots 0,4\%$ . 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-

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. 5).

Таким образом, новые достижения в статистической термодинамике и проведенный в данной работе теоретический анализ формируют новые представления о природе диспергирования и позволяют установить полезные закономерности. В числе последних соотношение для прогноза уровня критического давления  $P_{кр}$  [7]:

$$P_{кр} \cong \Delta H_{кр}^{исп} / 3KV_{кр} = 0,093 \Delta H_{кр}^{исп} / V_{кр}, \quad (10)$$

где  $K = P_o / P_{кр} = 3,584$  – критический коэффициент.

Для ряда химических элементов, органических и неорганических веществ были рассчитаны значения  $P_{кр}$  и сопоставлены со справочными данными [8, 17, 18], 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 (10) с экспериментами.

Такой результат позволяет рекомендовать формулу (9) для прогнозной оценки критических параметров веществ в широком диапазоне изменения плотности  $\rho_c$  и молярной массы  $M$ :  $\rho_c = 30,1 \dots 3250$  кг/м<sup>3</sup>,  $M = 2,02 \dots 352$  кг/моль. Расчетные значения критических параметров сравниваемых веществ отличаются более, чем на 3 порядка:  $T_c = 5,19 \dots 16250$  К;  $P_c = 0,21 \dots 1067$  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  $P_{кр}$ . 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) [20], 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

## Підготовчі процеси збагачення

объемным сжатием и границы измеренной микротвердости пород, кристаллов, полимеров и стекол по опытным данным работ [8, 17-20].

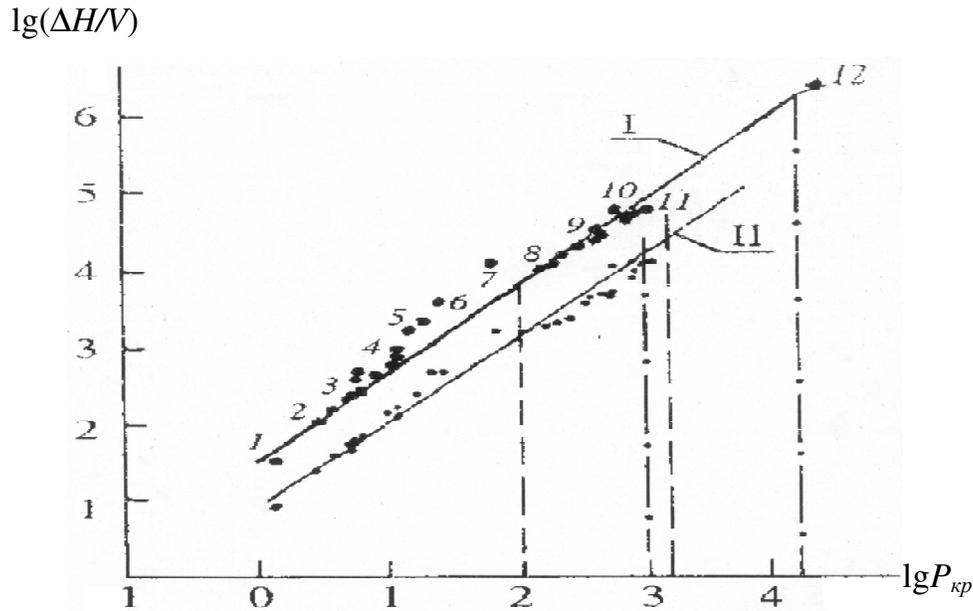


Рис. 6. Связь  $\lg(\Delta H/V) = f(\lg P_{кр})$  экспериментальных значений критического давления  $P_{кр}$  (МПа) и удельной энергии  $\Delta H/V$  (МДж/м<sup>3</sup>) фазового перехода конденсированных веществ:

$$I - \Delta H^{max} / V_0; II - \Delta H^{min} / V_{кр};$$

1 – Н<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)

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 SiO <sub>2</sub>	до 5 000	Виккерса
Кристаллы MgO	до 4200	Виккерса
Песчаник мелкозернистый	до 3530	Шрейнера
—"	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

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

микроуровне) в энергетических полях любого вида.

В таблице приведены результаты экспериментальных измерений микротвердости и предела прочности твердых материалов различными методами (вдавливание штампа, статическое и динамическое сжатие, объемное и одноосное, разрыв пленки). Видно, что прочность веществ (или микротвердость) близка по уровню прогнозным оценкам критического давления.

### *Выводы*

Проведенные исследования раскрывают теоретическую обоснованность и экспериментальное подтверждение значимости и полезности применения современных достижений статистической термодинамики для развития теории диспергирования. Новый подход к описанию процесса диспергирования как критического явления в конденсированной фазе вещества основан на концепции совпадения значений внутренней энергии в критической точке с энергией испарения  $\Delta H_{кр}^{исп}$  вещества в критическом состоянии. Это учтено в термическом уравнении состояния реального газа в приведенной форме, описывающем критическое состояние и распад конденсированной фазы вещества при высоких давлениях и высоких температурах.

В заключение хотелось бы отметить, что интуиция не обманула авторов [23] Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица, мнение которых мы позволяем себе процитировать: "Есть все основания полагать, что линия, ограничивающая область, в которой существование однородного тела вообще невозможно, есть линия особых точек термодинамических величин. Теоретический анализ этого вопроса, однако, до настоящего времени еще не был произведен и характер особенности неизвестен. В этой ситуации невозможно сказать, какие из результатов такого рассмотрения должны сохраниться в правильной теории, а какие претерпят существенные изменения" (см. с. 319 [23], подчеркнуто нами).

Мы надеемся, что проведенное исследование послужит импульсом для пересмотра некоторых положений как в статистической равновесной термодинамике (что мы подчеркнули цитатой из книги Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица), так и для развития теории термодинамически неравновесного явления диспергирования в естественных условиях функционирования геосистем и технологических условиях переработки полезных ископаемых.

### **Список литературы**

1. **Пилов П.И., Горобец Л.Ж.** Анализ функционирования геотехнических систем с позиций закономерностей микроразрушения // Горный журнал. – №5. – 2009. – С. 29-34.
2. **Бовенко В.Н., Горобец Л.Ж.** Дискретно-волновая природа диспергирования // Науковий вісник НГУ. – 2008. – № 1. – С. 7-9.
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 / **Ружич В.В., Тихонова Г.А., Медведев В.А., Горобец Л.Ж., Стром А.Л.** Эндогенные процессы в зонах глубинных разломов: Тез. докл. Всес. совещания. – Иркутск: АН СССР СО, 1989. – С. 17-19.

## **Підготовчі процеси збагачення**

5. **Горобець Л.Ж.** Развитие научных основ измельчения полезных ископаемых. Автореферат доктора технических наук. – Днепропетровск. – НГУ. – 2004. – 35с.

6. **Лютый А.И., Горобець 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., Горобець 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., Глушко Л.Н.** Термическое уравнение состояние реального газа //Науковий вісник НГУ, Дн-ск., НГУ, 2003.-324.– С. 26-33.

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., Фортгов В.Е.** Ударно-волновые явления в конденсированных средах. – М.: Янус. – К., 1996. – 408 с.

14. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Теория упругости. – М.: Наука, 1987. – 248 с.

15. **Лютый А.И., Поповченко /** Стрoение земли и геологические процессы в свете релаксации упругой энергии вещества недр. Дн-ск, НГУ, 2005. – С. 69.

16. **Лютый А.И., Глушко Л.Н.** О скачке энтропии при плавлении. Дн. горн. институт. – Дн-ск, 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.

21. **Лютый А.И., Глушко Л.Н.** Функции распределения и флуктуации частиц в двухфазной области реального газа//Сб. научн. трудов НГУ, Дн-ск, 2003.-№18.-С.116-121.

22. **Лютый А.И., Поповченко С.Е.** Стрoение Земли и геологические процессы в свете релаксации упругой энергии вещества недр. – Д.: НГУ, 2005. – 271 с.

23. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Статистическая физика. – М.: Наука, 1964. – 567 с.

© Лютый А.И., Глушко Л.Н., Остапенко А.А., Горобець Л.Ж., 2011

*Надійшла до редколегії 05.12.2011 р.*

*Рекомендовано до публікації д.т.н. І.К. Младецьким*