

**REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

ISSN 2224-5227

Volume 5, Number 309 (2016), 193 – 200

V.P. Malyshev, Y.S. Zubrina, A.M. MakashevaZh. Abishev Chemical and Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan
cia_hmi@mail.ru**INTERCONNECTION OF HEAT AND MECHANICAL ENERGY
IN THE DESTRUCTION OF MATERIALS**

Abstract. The destruction of solid materials is possible only due to heat exposure at the melting temperature. However, at low temperatures, the destruction may be achieved by mechanical energy impact which is supplemented to the thermal energy of the mill charge. The latter is described by the Boltzmann distribution, which may be applied to a solid state. In the framework of this distribution we can determine the probability of overcoming any energy barrier, taking into account thermal energy of the chaotic motion of particles.

On this basis, a formula to calculate the probability of destruction of matter by the summing action of thermal and mechanical energy was obtained. This ensures the relative decrease in the E_a activation barrier.

Key words: thermal energy, mechanical energy, interconnection, destruction, Boltzmann distribution, probability theory, activation factor, grinding.

УДК 622.8

В.П. Малышев, Ю.С. Зубрина, А.М. Макашева

Химико-металлургический институт имени Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕПЛОЙ И МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ
ПРИ РАЗРУШЕНИИ МАТЕРИАЛОВ**

Аннотация. Разрушение твердых материалов возможно за счет только теплового воздействия при температуре плавления. Но при низких температурах разрушение может быть достигнуто с помощью энергии механического воздействия, которое дополняется к тепловой энергии измельчаемого материала. Последняя описывается распределением Больцмана, которое вполне можно применить к твердому состоянию. В рамках этого распределения можно определить вероятность преодоления любого энергетического барьера, учитывая тепловую энергию хаотического движения частиц.

На этой основе выведена формула для расчета вероятности разрушения вещества по суммарному воздействию тепловой и механической энергии. Тем самым обеспечивается относительное понижение барьера активации E_a .

Ключевые слова: тепловая энергия, механическая энергия, взаимосвязь, разрушение, распределение Больцмана, вероятностная теория, активационный фактор, измельчение.

Введение

Как известно, разрушение твердых материалов возможно без механического взаимодействия за счет только тепловой энергии при температуре плавления. Очевидно, при более низких температурах этот же эффект может быть достигнут за счет дополнения имеющейся тепловой энергии материала энергией механического воздействия. Это можно обосновать с помощью распределения (энергетического спектра) Больцмана по кинетической энергии хаотического движения частиц, вполне применимого и к твердому состоянию, как это показано в книге Леонтовича М.А. [1].

Равновесное распределение частиц по кинетической энергии хаотического (теплого) движения в зависимости от температуры было установлено Л. Больцманом в следующей форме [2]

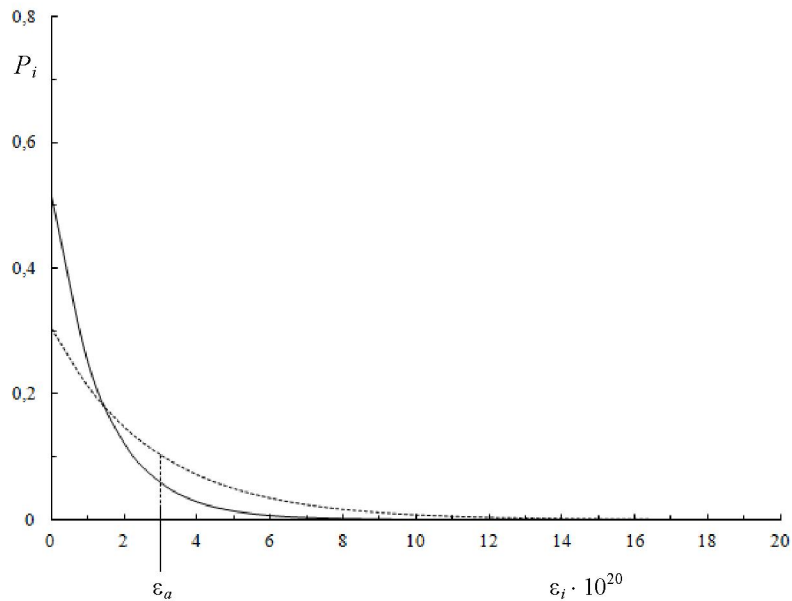
$$P_i = N_i/N = \exp(-\varepsilon_i/kT) / \sum_{i=1}^m \exp(-\varepsilon_i/kT), \quad (1)$$

где P_i и N_i – соответственно доля и число частиц с энергией ε_i ; N – общее число частиц; k – константа Больцмана (названная так М. Планком [2]); m – число учитываемых энергетических уровней. Величину P_i можно трактовать и как вероятность обнаружения частиц с энергией ε_i .

Одним из свойств этого распределения является запрет на большую заселенность последующего уровня энергии в сравнении с предшествующим по условию $P_{i+1} \leq P_i$. Другое свойство состоит в повышении равномерности заселения уровней с увеличением температуры. Так, при 0 К заселенным оказывается только первый уровень, а при $T \rightarrow \infty$ достигается полная равномерность заселения всех уровней с $P_i = 1/m$ и $m = N$ [3-5]. Графически это распределение для двух произвольных температур выглядит следующим образом (рис. 1).

Как и предписывается этим распределением, оно имеет невозрастающий характер, т.е. соблюдается условие $P_{i+1} \leq P_i$. С повышением температуры распределение становится все более равномерным (при $T \rightarrow \infty$ распределение становится горизонтальным и практически совпадает с осью абсцисс). Во всех случаях соблюдается условие

$$\sum_{i=1}^{m \leq N} P_i = 1. \quad (2)$$



P_i – доля частиц, имеющих энергию $\varepsilon_i \pm \Delta\varepsilon/2$, Дж; $\Delta\varepsilon$ – интервал варьирования ε_i (в данном случае $\Delta\varepsilon = 10^{-20}$ Дж);
 ε_i – средняя энергия частицы на i -том уровне энергии, Дж. Сплошная линия – для температуры 1000 К,
 пунктирная – для 2000 К. ε_a – энергетический барьер

Рисунок 1 - Распределение (энергетический спектр) Больцмана

В свою очередь ограничение $m \leq N$ диктуется тем, что число учитываемых уровней энергии не может быть больше числа обладателей этого признака их различимости, т.е. самого числа частиц [5].

Для определения доли частиц, имеющих энергию, равную или большую, чем энергия некоторого барьера ε_a , необходимо просуммировать распределение вероятностей P_i выше барьера ε_a :

$$P_a = \sum_a^m \exp(-\varepsilon_i/kT) / \sum_1^m \exp(-\varepsilon_i/kT), \quad (3)$$

где a – номер уровня энергии, соответствующего энергии активации. Чтобы обеспечить определенность номера a , ему следует задавать некоторое целочисленное значение, исходя из соотношения

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_a / a, \quad (4)$$

где $\Delta\varepsilon$ – постоянный энергетический интервал – шаг варьирования ε_i .

Для более точного выражения P_a необходимо от дискретного распределения энергии перейти к непрерывному, то есть перейти от суммирования к интегрированию. С этой целью вначале числитель и знаменатель дроби (3) умножаются на $\Delta\varepsilon$ и этот множитель вводится под знак суммы:

$$P_a = \sum_a^m \Delta\varepsilon \exp(-\varepsilon_i/kT) / \sum_1^m \Delta\varepsilon \exp(-\varepsilon_i/kT). \quad (5)$$

При $m \rightarrow \infty$ и $\Delta\varepsilon \rightarrow d\varepsilon$ обеспечивается переход к интегральной форме

$$P_a = \int_{\varepsilon_a}^{\infty} \exp(-\varepsilon/kT) d\varepsilon / \int_0^{\infty} \exp(-\varepsilon/kT) d\varepsilon. \quad (6)$$

Данное выражение раскрывает геометрический смысл функции P_a (см. рис. 1): она равна отношению площади под кривой $P = f(\varepsilon)$ (эта площадь и есть интеграл данной функции) справа от ε_a к площади под всей кривой. Из рис. 1 очевидно, что с повышением температуры площадь под кривой справа от ε_a увеличивается, а слева – уменьшается, поэтому доля сверхбарьерных частиц должна повышаться.

Математически данный результат получается после взятия интегралов. Так, первообразная функция для неопределенного интеграла $\int \exp[-\varepsilon/(kT)] d\varepsilon$ имеет вид

$$F = -kT \exp[-\varepsilon/(kT)] + const. \quad (7)$$

При взятии несобственных интегралов в (6) константа интегрирования сокращается, поэтому для интеграла в числителе имеем

$$\int_{\varepsilon_a}^{\infty} \exp[-\varepsilon/(kT)] d\varepsilon = \left[-kT \exp[-\varepsilon/(kT)] \right]_{\varepsilon_a}^{\infty} = kT \exp[-\varepsilon_a/(kT)]. \quad (8)$$

Интеграл в знаменателе равен

$$\int_0^{\infty} \exp[-\varepsilon/(kT)] d\varepsilon = \left[-kT \exp[-\varepsilon/(kT)] \right]_0^{\infty} = kT. \quad (9)$$

В целом получается искомое выражение

$$P_a = \exp[-\varepsilon_a/(kT)], \quad (10)$$

из которого непосредственно следует необходимость увеличения доли надбарьерных частиц с повышением температуры.

Данное выражение использовалось в качестве составной части константы скорости еще в приближении уравнения Аррениуса, а затем и в более строгих выражениях формальной кинетики [6]. Не менее важным является интеграл (9), поскольку он имеет смысл среднеинтегральной тепловой энергии частицы при температуре T , с которой непосредственно сопоставляется энергия

барьера ε_a в формуле (10). В пересчете на моль эта формула примет вид

$$P_a = \exp\left[- E_a / (RT)\right], \quad (11)$$

в которой RT приобретает смысл среднеинтегральной тепловой энергии моля вещества при температуре T .

Вообще говоря, согласно теореме о среднем значении функции ее истинная, математически строгая величина может быть определена именно как среднеинтегральная [7]. Поэтому в дальнейшем будем называть величину RT просто средней тепловой энергией.

Детальное рассмотрение энергетического поведения отдельных частиц в рамках распределения Больцмана можно понимать как микроскопический подход, а с учетом оперирования средней тепловой энергией – как макроскопический. В этом соединении двух крайностей, по-видимому, и заключена непреходящая ценность подобного отображения сложных систем и возможность решения многих конкретных проблем [8], к числу которых относится и проблема адекватного отображения воздействия механической энергии на разрушение материалов.

Трактовка разрушаемости материалов под суммарным воздействием тепловой и механической энергии

Основная причина неудач при попытках решения данной проблемы, рассмотренных в работе [9], на наш взгляд, состоит в слишком непосредственном сопоставлении механической энергии E_{mec} с энергией связи частиц E_b , которое заключается в вычитании первой из второй, как это можно выразить для различных вариантов активации разрушения

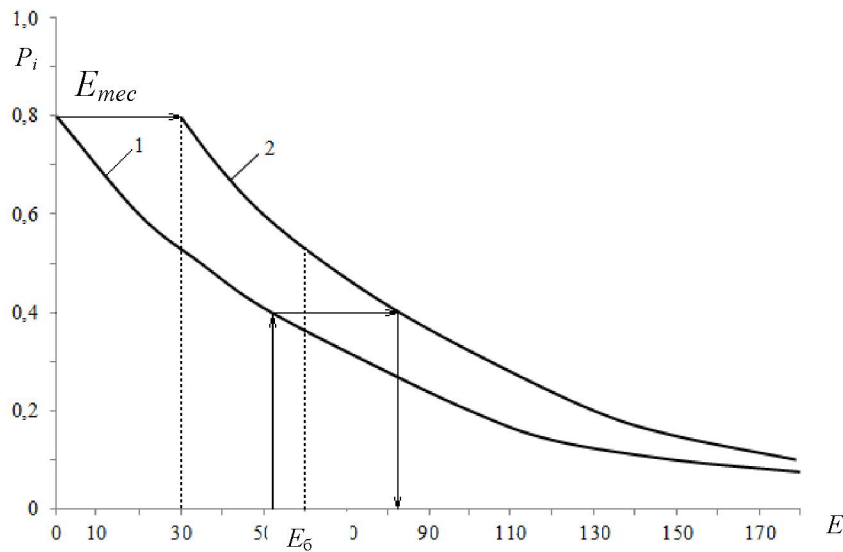
$$P_a = \exp\left(- \frac{E_b - E_{mec}}{RT}\right). \quad (12)$$

Здесь при возрастании механической энергии вероятность разрушения структуры закономерно увеличивается, но при $E_{mec} > E_b$, которое в реальных условиях разрушения может быть нормой, получаются абсурдные значения $P_a > 1$. К тому же при таком выражении активационного фактора, имеющего смысл вероятности разрушения, тепловая и механическая энергия противопоставляются друг другу.

Обсуждаемый способ выражения энергии активации заимствован, по-видимому, из молекулярной кинетики, в которой на самом деле преследуется цель понижения энергии активации за счет использования катализаторов.

Между тем при воздействии механической энергии на вещество чисто физически она **прибавляется** к тепловой энергии системы, а не вычитается из энергии связи частиц, что может быть следствием уже **совместного** воздействия тепловой и механической энергии на вещество.

В условиях неравновесности подвода механической энергии это возмущение можно представить как сдвиг всего распределения энергии на одинаковую для всех частиц величину механической энергии благодаря упругим свойствам кристалла (рис. 2).



E_i – энергия частиц; E_0 – энергия барьера, равная энергии активации разрушения E_a ;
 E_{mec} – механическая энергия; P_i – доля частиц с энергией E_i до удара (1)
 и с энергией $E_i + E_{mec}$ в момент механического воздействия (2).

Рисунок 2 - Сдвиг энергии частиц по распределению Больцмана при механическом воздействии (в расчете на моль вещества). Стрелками показано мгновенное повышение энергии произвольной частицы

Нельзя исключить и частичную релаксацию системы, сопровождаемую повышением температуры. При этом вероятность преодоления некоторого энергетического барьера E_0 , т.е. вероятность разрушения, будет увеличиваться не за счет абсолютного, а за счет **относительного** понижения барьера благодаря увеличению суммарной энергии для всех частиц, из-за чего часть подбарьерных частиц становится сверхбарьерной (на рисунке это перемещение показано стрелками).

Таким образом, по физическим основаниям вероятность разрушения следует выразить как результат противодействия суммы тепловой и механической энергии активационному барьеру разрушения вещества:

$$P_a = \exp\left(-\frac{E_a}{RT + E_{mec}}\right). \quad (13)$$

Здесь, в отличие от (12), появление абсурдных результатов исключено при любом RT и E_{mec} и гарантируется соблюдение условия $0 \leq P_a \leq 1$, а при $E_{mec} \gg RT$ роль тепловой энергии становится ничтожной.

Поскольку размерность RT , как E_a , выражается удельной мольной величиной (Дж/моль), к ней же необходимо привести и размерность механической энергии. Для этого достаточно учесть число молей в разрушаемом веществе и отнести величину механической энергии к этому числу:

$$P_a = \exp\left(-\frac{E_a}{RT + \frac{E_{mec}M}{m}}\right), \quad (14)$$

где m – масса разрушаемого вещества, кг; M – его молярная масса, кг/моль; E – прилагаемая механическая энергия, Дж.

В принципе, все выкладки справедливы для любого вида воздействующей энергии – звуковой, лучистой (в частности, лазерной), но наиболее распространенной оказывается энергия удара. Покажем это на примере применения формулы (14) в новой теории измельчения руд, наиболее

адекватно отображающей вероятностную природу этого процесса [10-16].

Роль активационного фактора в вероятностной теории измельчения

В этой теории скорость измельчения рассматривается как произведение вероятностей последовательных событий совместного присутствия мелющих и измельчаемых тел в объеме их хаотизированной смеси (концентрационный фактор, $P_{\text{конц}}$), их пространственной совместимости – контакта (стерический фактор, $P_{\text{ст}}$), непосредственного удара мелющего тела в измельчаемый материал (активационный фактор, P_a) при периодической возобновляемости этих событий (частотный фактор, Z , с^{-1}):

$$V=Z \cdot P_{\text{конц}} \cdot P_{\text{ст}} \cdot P_a. \quad (15)$$

При этом все факторы раскрываются через паспортные характеристики мельницы, физические константы и режимные параметры процесса измельчения, а также через энергию удара шара в зерно. Так, раскрытие активационного фактора (14) приводит к формуле

$$P_a = \exp \left[- \frac{E_a}{RT + MgD(\gamma_{\text{ш}}/\gamma_3)(d_{\text{ш}}/d_j)^3} \right], \quad (16)$$

где E_a – энергия активации, принятая для модельных расчетов равной теплоте плавления кварца (основного породообразующего минерала руды) 9170 Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31441 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, приравненная к комнатной, 298 К; M – молекулярная масса кварца, 0,0601 кг/моль; g – ускорение силы тяжести, 9,807 м/с²; D – внутренний диаметр мельницы, для модельных расчетов взятый из характеристики промышленной мельницы равным 3,36 м; $\gamma_{\text{ш}}$ и γ_3 – плотность материала шаров и руды, соответственно 7874 и 2650 кг/м³; $d_{\text{ш}}$ – диаметр шара, равный в среднем 0,06 м; d_j – размер зерен j -ой фракции.

Энергия удара учтена через приравненную ей потенциальную энергию шара, массой $m_{\text{ш}}$, при падении с высоты $h = D$ [14] по формуле

$$E_{\text{mec}} = m_{\text{ш}} g h. \quad (17)$$

Из формулы (16) следует, что с уменьшением размера зерен и увеличением диаметра шара разрушаемость зерен резко увеличивается. Однако этому противодействует стерический (экранирующий фактор), который по геометрическим соотношениям размеров шара и зерна получает выражение

$$P_{\text{ст}} = 4 \left[\frac{d_j}{d_{\text{ш}}} - \left(\frac{d_j}{d_{\text{ш}}} \right)^2 \right]. \quad (18)$$

Здесь, напротив, при таком же изменении размеров зерен и шаров величина данного фактора уменьшается. Их совместное воздействие иллюстрируется рисунком 3.

Полученные данные свидетельствуют о доминировании стерического фактора в общем ничтожном разрушении для всех мелких классов, от 10^{-6} до 10^{-4} при всей разрушительной мощи прямого удара шара в зерно. Лишь с 10^{-3} м начинается заметный рост разрушаемости за счет ослабления стерического фактора, но на фоне ослабления и активационного, что приводит к формированию максимума разрушаемости на уровне 13,3% для размера зерна 3 мм. Вне этой зоны энергия падения шара тратится буквально впустую либо из-за непопадания в мелкие зерна из «мертвого» (экранированного) пространства, либо ввиду недостаточной мощи удара для разрушения более крупных зерен.

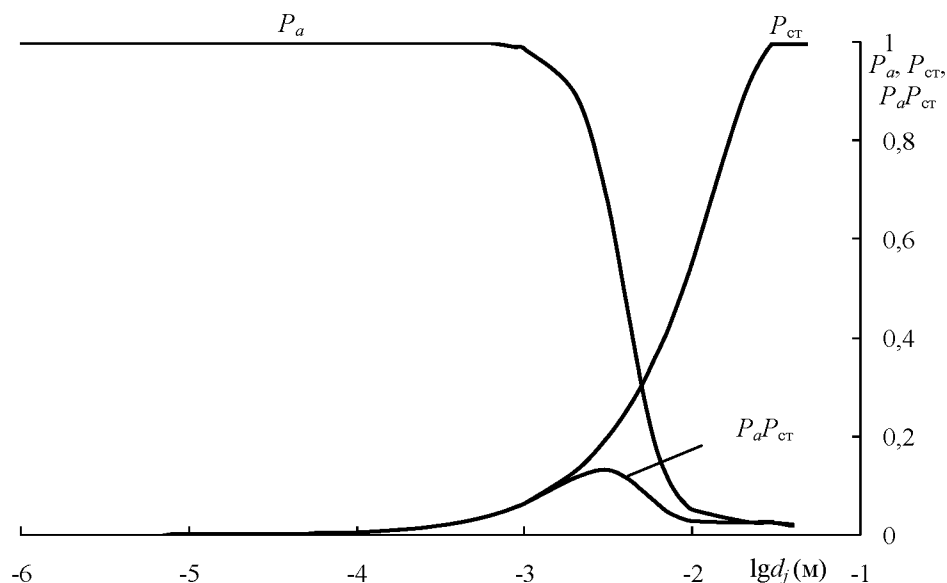


Рисунок 3 - Зависимость активационного и стерического факторов и их совместного воздействия в каждом цикле соударений от размера зерен

При этом впервые в рамках вероятностной теории измельчения дается объяснение крайне низкому энергетическому КПД процесса, который тем не менее требует не менее 90% всех затрат по горно-металлургическому циклу. Полученный результат можно рассматривать как еще одно свидетельство непреходящей ценности статистического распределения (энергетического спектра) Больцмана, сохраняющего до сих пор привлекательность для самых различных областей науки и практики [10].

Заключение

Распределение Больцмана позволяет определить вероятность преодоления любого энергетического барьера за счет тепловой энергии хаотического движения частиц. Это воздействие может быть дополнено учетом приложенной механической энергии путем суммирования ее с тепловой. При этом полученная формула представляет собой вероятность разрушения вещества при суммарном воздействии тепловой (RT) и механической (E_{mec}) энергии

$$P_a = \exp\left(-\frac{E_a}{RT + E_{mec}}\right)$$

и обеспечивает относительное понижение барьера активации E_a . Данный активационный фактор использован в вероятностной теории измельчения материалов, и с его помощью раскрыта причина низкого энергетического КПД этого высокозатратного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мальшев В.П. Единый мир. Стихийность. Управляемость. Свобода. Паразитизм. – М.: Научный мир, 2012. – 216 с.
- [2] Больцман Л. Избранные труды. Молекулярно-кинетическая теория газов. Термодинамика. Статистическая механика. Теория излучения. Общие вопросы физики. – М.: Наука, 1984. – 590 с.
- [3] Мальшев В.П. Основы термодинамики вещества при бесконечно высокой температуре. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 64 с.
- [4] Нурмагамбетова А.М., Мальшев В.П., Мамяченков С.В. Энергетические аспекты распределения Больцмана // Вестник УГТУ-УПИ. – 2004. – № 5(35). – С. 215-218.
- [5] Мальшев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. – Алматы: Ылым, 1994. – 376 с.
- [6] Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. Учебник для химических факультетов. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1974. – 400 с.

- [7] Бронштейн М.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. 13-е изд., исправленное. – М.: Наука, 1987. – 544 с.
- [8] Чертиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 496 с.
- [9] Ходаков Г.С. Физика измельчения. – М.: Наука, 1972. – 240 с.
- [10] Мальшев В.П. Новый аспект в теории измельчения руд и управления этим процессом // Обогащение руд. – 1995. – № 4-5. – С. 4-14.
- [11] Мальшев В.П., Турдукожаева (Макашева) А.М., Кайкенов Д.А. Развитие теории измельчения руд на основе молекулярной теории соударений и формальной кинетики последовательных реакций // Обогащение руд. – 2012. – № 4. – С. 29-35.
- [12] Мальшев В.П. Молекулярный шарм и гремящее торнадо барабанных шаровых мельниц // Энциклопедия инженера-химика. – 2013. – № 9. – С. 54-59; – № 10. – С. 56-60; – № 11. – С. 44-52.
- [13] V.P. Malyshev, A.M. Turdukozhaeva. What Thunder There and is not Heard When Using Ball Mills? // Journal of Materials Science and Engineering A. – 2013. – V. 3. – № 2. – P. 131-144.
- [14] Мальшев В.П., Турдукожаева А.М., Оспанов Е.А., Саркенов Б. Испаряемость и кипение простых веществ. – М.: Научный мир, 2010. – 304 с.
- [15] Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия: Учебник для вузов – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
- [16] Мальшев В.П., Макашева А.М., Зубрина Ю.С. Влияние взаимного противодействия стерического и активационного факторов на эффективность процесса измельчения // Обогащение руд. – 2016. №1. – с. 22-26.

REFERENCES

- [1] Malyshev V.P. One World. Spontaneity. Controllability. Freedom. Parasitism. M.: Nauchnyj mir, **2012**, 216 p. (in Russ.).
- [2] Bol'zman L. Selected works. The molecular-kinetic theory of gases. Thermodynamics. Statistical mechanics. Radiation Theory. General questions of physics. M.: Nauka, **1984**, 590 p. (in Russ.).
- [3] Malyshev V.P. Fundamentals of thermodynamics of matter at an infinitely high temperature. Alma-Ata: Nauka, **1986**, 64 p. (in Russ.).
- [4] Nurmagambetova A.M., Malyshev V.P., Mamjachenkov S.V. *Vestnik UGTU-UPI*, **2004**, 5(35), 215-218. (in Russ.).
- [5] Malyshev V.P. Probabilistic and deterministic mapping. Almaty: Fylym, **1994**, 376 p. (in Russ.).
- [6] Jemanujel' N.M., Knorre D.G. Chemical Kinetics Course. Textbook for chemical faculties. Ed. 3rd, revised and additional. M.: Vysshaja shkola, **1974**, 400 p. (in Russ.).
- [7] Bronshtejn M.N., Semendjaev K.A. Handbook of mathematics for engineers and technical colleges students. 13th ed., revised. M.: Nauka, **1987**, 544 p. (in Russ.).
- [8] Chertin'jani K. The theory and applying of the Boltzmann equation. Trans. from English. M.: Mir, **1978**, 496 p. (in Russ.).
- [9] Hodakov G.S. Physics of grinding. M.: Nauka, **1972**, 240 p. (in Russ.).
- [10] Malyshev V.P. *Obogashhenie rud*, **1995**, 4-5, 4-14. (in Russ.).
- [11] Malyshev V.P., Turdukozhaeva (Makasheva) A.M., Kajkenov D.A. *Obogashhenie rud*, **2012**, 4, 29-35. (in Russ.).
- [12] Malyshev V.P. *Jenciklopedija inzhenera-himika*, **2013**, 9, 54-59; 10, 56-60; 11, 44-52. (in Russ.).
- [13] V.P. Malyshev, A.M. Turdukozhaeva. *Journal of Materials Science and Engineering A*, **2013**, 2, 131-144. (in Eng.)
- [14] Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M., Ospanov E.A., Sarkenov B. Evaporation and boiling simple substances. M.: Nauchnyj mir, **2010**, 304 p. (in Russ.).
- [15] Zhuhovickij A.A., Shvarcman L.A. Physical chemistry: textbook for high schools - 4th ed., revised and additional. M.: Metallurgija, **1987**, 688 p. (in Russ.).
- [16] Malyshev V.P., Makasheva A.M., Zubrina Ju.S. *Obogashhenie rud*, **2016**, 1, 22-26. (in Russ.).

В.П. Мальшев, Ю.С. Зубрина, А.М. Макашева

Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ.,
Қазақстан Республикасы

МАТЕРИАЛДАРДЫҢ БҮЛІНУІ КЕЗІНДЕГІ МЕХАНИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ЖЫЛУЛЫҚ ЭНЕРГИЯНЫҢ ӨЗАРА БАЙЛАНЫСЫ

Түйін сөздер: жылулық энергия, механикалық энергия, өзара байланыс, бүліну, Больцманның таратуы, ықтималдық теория, активациялық фактор, ұсақтау.

Аннотация. Тек еру температурасындағы жылу әсері есебінен қатты материалдардың бүлінуі мүмкін. Алайда төмен температурада бүліну механикалық өзара байланыс энергиясының көмегімен жетуі мүмкін, және де ол ұсақталған материалдың жылулық энергиясына толықтырылады. Қатты күйге қолдануға болатын Больцманның таратуы ең соңғы болып жазылады. Осы бөлудің аясында бөлшектердің ретсіз қозғалуындағы жылулық энергияны ескере отырып, кез келген энергетикалық кедергіден өту ықтималдығын анықтауға болады.

Осы негізде заттектердің бүліну ықтималдылығын есептеу үшін формула шығарылған, ол жылулық және механикалық энергияның жалпы әсер етуін ескереді, осылайша E_a активация кедергісінің салыстырмалы төмендеуін қамтамасыз етеді.