Богданов В. С., д-р техн. наук, проф.,
Романенко В. С., аспирант
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

УРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ В ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ ВАЛКОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

v.s_bogdanov@mail.ru

В статье представлен вывод уравнения кинетики процесса измельчения в горизонтальной валковой мельнице. Получена математическая зависимость между затратами энергии расходуемыми на процесс измельчения и результатом измельчения в широком диапазоне дисперсности.

Ключевые слова: *энергия, средний размер частиц, удельная поверхность, предел прочности, плотность энергии, толщина деформируемого слоя, объемный фактор формы, среднее число осколков, плотность энергии пластических деформаций, поверхностная плотность работы сил трения и энергии образования и разрушения агрегатов, свободная энергия единицы поверхности.*

Механическое измельчение твердых тел с целью их дальнейшей технологической переработки является одним из самых распространенных в промышленности процессов. Исследование механики измельчения, физического состояния и физико-химических свойств дисперсных порошков вызваны запросами практики и имеют своей целью повышение эффективности технологических процессов. В зависимости от природы материала и характера его использования к измельчению предъявляют разнообразные, но, чаще всего, вполне конкретные требования по дисперсности, чистоте и другие. В большинстве случаев ставится задача получения возможно более тонких порошков при условии ограничения затрат энергии и времени. Эти же требования предъявляются и к горизонтальной валковой мельнице.

Зависимость между дисперсностью измельчаемых твердых тел и затратами энергии на процесс измельчения принято называть законом измельчения, или уравнением кинетики. В настоящее время известно несколько таких экспериментально найденных законов, каждый из которых справедлив только в области достаточно грубой дисперсности. Как было показано Чарльзом, многие из них могут быть формально выражены следующим эмпирически установленным соотношением [1]:

$$d\varepsilon = \frac{-C''dX}{X^m} = \frac{C'dS}{S^{2-m}}, \qquad (1)$$

где ε – энергия, сообщаемая единице объема разрушаемого тела; X – средний размер частиц; S – удельная поверхность; C'', C' и m – эмпирически подбираемые постоянные.

Интегрирование соотношения (1) при $m = 1$ приводит к выражению:

$$\varepsilon = C' \ln\left(\frac{S}{S_0}\right), \qquad (2)$$

где S_0 – удельная поверхность твердого тела до его измельчения.

Это выражение представляет собой известный закон Кирпичева-Кика, полученный при дополнительном допущении о независимости спектра осколков дробления от размеров частиц.

Интегрирование (1) при $m = 2$ дает закон Риттингера, при $m = 1{,}5$ – закон Бонда. Известны и другие эмпирически установленные соотношения, эквивалентные (1) при $m = 3$, $m = 4$ и т. д.

Закон Кирпичева-Кика получают из теории упругости, согласно которой для разрушения идеально хрупкого тела объема V требуется затратить энергию, равную:

$$U_0 = \frac{\sigma_0}{2E} V = eV, \qquad (3)$$

где σ_0 – предел прочности; E – модуль Юнга; e – плотность энергии.

Экспериментальные данные показывают, что при достижении предельного напряженного состояния путем сжатия геометрически подобные хрупкие тела независимо от их размеров раскалываются подобно друг другу. При этом вновь обнаженная поверхность и средний размер новых частиц определяются размерами разрушаемого тела X и равны соответственно a_1X и a_2X^2, где a_1 и a_2 — постоянные, не зависящие от размеров разрушаемого тела. Если телу передается энергия $U'_0 > U_0$, то это приводит к увеличению коэффициентов a_1 и a_2, которые при постоянстве плотности энергии $e = U_0 / V$ по-прежнему остаются постоянными.

По теории упругости при $\sigma < \sigma_0$ разрушения тела не происходит, и после разгрузки вся полученная им энергия рассеивается. Но известно, что даже слабые периодические механические воздействия вызывают образование усталостных трещин, в результате чего твердые тела разрушаются после определенного числа циклов при напряжениях $\sigma < \sigma_0$, такой тип воздействия присутствует и в горизонтальной валковой мельнице. Затраты энергии на усталостный процесс измельчения, тем больше, чем больше величина разности $\sigma_0 - \sigma$, определяются числом циклов, предшествующих разрушению. На этом основании будем считать, что количество энергии, необходимой для разрушения твердого тела размером X на частицы; суммарная поверхность которых равна a_2X^2, всегда определяется постоянной величиной плотности энергии, необходимой для хрупкого разрушения, и составляет, в сущности, закон измельчения Кирпичева-Кика.

Рассмотрим на основании изложенного вывод соотношения (3) для случая дробления однородных частиц хрупкого твердого тела. Пусть измельчается частица, объем которой V равен bX_0^3. Рассмотрим несколько последовательных актов разрушения этой частицы и ее осколков. Для простоты положим, что в каждом акте разрушения из каждой частицы образуется n^3 одинаковых соответственно более мелких частиц. Каждая из этих частиц измельчается независимо от других также на n^3 частей. Линейный размер частиц после первого акта равен X_0/n, после второго X_0/n^2, после i-го X_0/n^i. Поскольку число частиц равно n^{3i}, то поверхность таких частиц после i-го акта с учетом фактора формы поверхности a_2 равна:

$$S = a_2\left(\frac{X_0}{n_i}\right)^2 n^{3i} = a_2X_0^2n^i. \qquad (4)$$

Так как объем твердого материала в процессе измельчения не изменяется, на все i актов разрушения мельницей затрачивается работа, с учетом объемного фактора формы равная:

$$U = beX_0^3i, \qquad (5)$$

$$i = \frac{U}{eV} = \frac{\varepsilon}{e}.$$

Определяя из выражения (5) число циклов через величину затраченной энергии и подставляя в (4), получим:

$$s = a_2X_0^2n^{\frac{U}{eV}} = s_0n^{\frac{\varepsilon}{e}}. \qquad (6)$$

Поскольку в (6) $n^{\varepsilon/e}$ не зависит от размеров частиц, после усреднения по всему спектру размеров первичных частиц и деления обеих частей (6) на объем измельчаемого твердого тела получим:

$$S = S_0\exp\left(\frac{\varepsilon}{e}\ln n\right), \qquad (7)$$

где S – удельная поверхность.

Выражение (7) может быть легко преобразовано к виду (2), при этом:

$$C' = \frac{e}{\ln n}. \qquad (8)$$

Уравнение (2) можно вывести и не прибегая к предположению об одинаковости осколков разрушения каждой частицы, а исходя лишь из соображения о «подобии» осколков, получающихся при дроблении частиц различных размеров. В этом случае в результате дробления любой из частиц образуется несколько (n^3) частиц, размеры которых равны γ_1X, $\gamma_2X\ldots\gamma n^3X$.

В результате применения i актов разрушения из первичной частицы размером X_0 образуется n^{3i} частиц, размеры которых определяются произведением X_0 на произведение i коэффициентов независимых от размеров частиц. Поэтому при определении величины суммарной поверхности продуктов дробления усреднение по распределению частиц по размерам в исходном и измолотом порошках приводит к результатам, аналогичным (6).

Дискретный характер процесса хрупкого разрушения твердых тел не позволяет записать уравнение измельчения монодисперсных частиц в дифференциальной форме. Однако для измельчения совокупности многих частиц, размеры которых представляют собой почти непрерывный спектр, такая запись вполне возможна.

Рассмотрим процесс разрушения двух частиц с размерами X и $X+\Delta X$, отличающихся на малую величину ΔX. С точностью до малых 2-го порядка затраты энергии на разрушение этих частиц соответственно равны:

$$U_1 = beX^3,$$

$$U_2 = be\left(X^3 + 3X^2\Delta X\right),$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 3beX^3\Delta X$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Delta U}{bX^3} = \frac{3e\Delta X}{X}. \qquad (9)$$

В результате одноактного разрушения каждой частицы суммарная (вновь образованная) поверхность их осколков становится равной:

$$\Delta s_1 = a_2X^2.$$

$$\Delta s_2 = a_2\left(X^2 + 2X\Delta X\right),$$

$$\Delta s = \Delta s_2 - \Delta s_1 = 2a_2X\Delta X,$$

$$\Delta S = \frac{\Delta s}{bX^3} = \frac{2a_2}{b}\frac{\Delta X}{X^2}. \qquad (10)$$

Разности энергий ΔU соответствует прирост поверхности Δs. Разделив (9) на (10), получим уравнение для затрат энергии в зависимости от размеров частиц и прироста поверхности:

$$\frac{dU}{ds} = \frac{\Delta U}{\Delta s} = \frac{3beX}{2a_2}. \qquad (11)$$

Усредняя (11) по всему спектру размеров частиц и принимая во внимание, что $dU=Vds$; $ds=VdS$ (S - удельная поверхность, равная $6/X$), получим уравнение измельчения, которое запишется в виде:

$$d\varepsilon = \frac{9be}{a_2}\frac{dS}{S}. \qquad (12)$$

Уравнение (12) совпадает с (1) при $m = 1$, при этом константа уравнения (1):

$$C' = \frac{9be}{a_2}. \quad (13)$$

Справедливость закона Кирпичева-Кика экспериментально показана для измельчения сравнительно крупных частиц, например, в процессах дробления. В области более тонкого измельчения в значительном диапазоне дисперсности выполняется закон Риттингера. Вместе с тем, как указывалось достаточно убедительного физического обоснования этого закона до настоящего времени не приводилось. В некоторых частных предположениях относительно характера процесса измельчения закон Риттингера можно получить из закона Кирпичева-Кика, однако применимость таких положений к тонкому измельчению сама по себе нуждается в достаточном обосновании. К их числу относится положение о том, что объем твердого тела, подвергающийся упругим деформациям, мал и пропорционален поверхности частиц. В этом случае $V=a_2X^2l$, l=const — толщина деформируемого слоя, не зависящая от размеров частиц. Прирост поверхности пропорционален действующей поверхности, и закон измельчения можно написать в виде:

$$d\varepsilon = C\frac{a_2X^2l}{V}\frac{dS}{S} = CldS = C'dS. \quad (14)$$

Уравнение (14) представляет собой закон Риттингера.

В более общем случае закон измельчения записывается в виде суммы двух членов:

$$d\varepsilon = \alpha_1 dS + \alpha_2\frac{dS}{S}, \quad (15)$$

где α_1 и α_2 – постоянные, эмпирически подбираемые коэффициенты.

Описанные выше и другие известные в литературе законы измельчения твердых тел не выполняются в области очень высокой дисперсности. Попытки найти такую формулу закона измельчения, которая была бы пригодна для описания процесса тонкого и сверхтонкого измельчения, оказались неудачными, что во многом обусловлено недостаточностью и противоречивостью относящихся к этому вопросу экспериментальных данных. Такое положение сложилось по ряду причин, главные из которых следующие [2]:

Во всех работах по теории измельчения, так же как и в приведенных выше выводах закона Кирпичева-Кика, не принималось во внимание, что разрушение твердых тел сопровождается пластической деформацией, на которую затрачивается некоторая доля подводимой к ним энергии. Аморфизация и другие изменения кристаллической структуры, наблюдаемые при измельчении ряда твердых тел, позволяет считать наличие заметной пластической деформации при тонком измельчении достаточно общим явлением. Наряду с этим имеются и другие затраты энергии, в частности, потери на работу трения и на образование и разрушение агрегатов, которыми также пренебрегали при выводе законов измельчения.

Работа трения, т.е. работа поверхностного деформирования и разрушения, энергия пластических деформаций и работа на образование и разрушение агрегатов зависят от дисперсности порошка. Можно полагать, что при постоянстве давления, создаваемого в горизонтальной валковой мельнице, работа, затрачиваемая на трение, пропорциональна поверхности частиц. Энергия, расходуемая на пластические деформации, также пропорциональна поверхности.

На основании этих положений выведем уравнение кинетики горизонтальной валковой мельницы, связывающее затраты энергии на измельчение и дисперсность порошков, с учетом затрат энергии на пластические деформации в поверхностных слоях и другие потери, растущие пропорционально росту удельной поверхности. Толщину слоев, в которых совершаются пластические деформации, будем считать постоянной (равной l) и не зависящей от крупности частиц. Будем также временно считать несущественным масштабное упрочнение при измельчении. Далее будет показано, что учет этого явления не приведет к заметному изменению полученных соотношений.

В каждом отдельном акте разрушения затраты энергии на пластические деформации определяются объемом деформированной области, который для частиц любой формы примем равным [1]:

$$n^3b\left[X_1^3 - \left(X_1 - 2l\right)^3\right] = b\left[X^3 - \left(X - \frac{2l}{a_1}\right)^3\right], \quad (16)$$

где $X_1=a_1X$ – средний размер осколков разрушения; b – объемный фактор формы; n^3 – среднее число осколков, равное $1/a_1^3$.

Рассмотрим теперь процесс разрушения некоторой твердой частицы размером X с учетом потерь энергии на необратимые деформации и эффекты на ее поверхности.

Для разрушения частиц необходимо сообщить им энергию, равную:

$$U = b\left\{eX^2 + \beta\left[X^3 - \left(X - l_1\right)^3\right]\right\} + \left(\gamma + a_2\delta\right)X^2, \quad (17)$$

где β – плотность энергии пластических деформаций, предшествующих хрупкому разрушению; $l_1=2l/a_1$, γ – поверхностная плотность работы сил трения и энергии образования и разрушения агрегатов;δ – свободная энергия единицы поверхности.

Для частицы размером $X+\Delta X$ аналогичные затраты энергии равны:

$$U+\Delta U=b\left\{e\left(X+\Delta X\right)^3+\beta\left[\left(X+\Delta X\right)^3-\left(X+\Delta X-l_1\right)^3\right]\right\}+\left(\gamma+a_2\delta\right)\left(X+\Delta X\right)^2 \quad (18)$$

Вычитая (17) из (18) и учитывая прирост поверхности при разрушении $ds=2a^2X\Delta X$ с точностью до малых 2-го порядка, получим:

$$\frac{dU}{dS}=\frac{b}{2a_2XdX}\{eX^3+3eX^2dX+\beta\left[X^3+3X^2dX-\left(X-l_1\right)^3-3\left(X-l_1\right)^2dX\right]-$$

$$-eX^2-\beta\left[X^3-\left(X-l_1\right)^3\right]\}+\frac{2X\left(\gamma+a_2\delta\right)dX}{2a_2XdX}=\frac{3be}{2a_2}X+\frac{3b\beta}{2a_2}\left[X-\frac{\left(X-l_1\right)^2}{X}+\frac{\gamma}{a_2}+\delta\right]. \quad (19)$$

Учитывая, как и раньше, что $dU/ds=ds/dS$, $X=6/S$ получим уравнение для затрат энергии на измельчение:

$$d\varepsilon=\frac{9be}{a_2}\frac{dS}{S}+\frac{3b\beta}{2a_2}\left(2l_1-\frac{l_1^2S}{6}\right)dS+\left(\frac{\gamma}{a_2}+\delta\right)dS, \quad (20)$$

или

$$d\varepsilon=\frac{9be}{a_2}\frac{dS}{S}+\left(\frac{3b\beta l_1+\gamma}{a_2}+\delta\right)dS-\frac{b\beta l_1^2}{4a_2}SdS. \quad (21)$$

В уравнении (21) первый член представляет собой затраты энергии на объемное деформирование твердого тела в соответствии с законом Кирпичева-Кика, второй — затраты энергии на неупругие деформации, работу сил трения и создание новых поверхностей, третий учитывает изменение объема области пластических деформаций в связи с изменением размеров частиц.

Из уравнения (21) следует, что при очень грубом помоле, когда $\frac{3e}{S}>>\beta l_1+\frac{\gamma}{3}+\frac{a_2\delta}{3}$ (S – достаточно мало), в (21) можно пренебречь всеми членами, кроме первого. В этом случае (21) принимает форму закона Кирпичева-Кика. При достаточно большом S, наоборот, значение логарифмического члена становится малым по сравнению с линейным. Если к тому же можно еще пренебречь отношением $l_1/2X$ по сравнению с $(1+(\gamma+a_2\delta)/3\beta l_1)$ то значение третьего члена в (21), которое никогда не превосходит половины величины второго слагаемого, также достаточно мало по сравнению со вторым и измельчение совершается по закону Риттингера. При условии малости последнего члена по сравнению с суммой первых двух уравнение (21) сводится к двучленному закону измельчения (15). Область дисперсности, в которой справедлива та или иная форма закона измельчения, определяется величинами плотности энергий упругих и пластических деформаций. Поскольку для хрупких тел $\beta>>e$, необходимое условие выполнимости закона Кирпичева-Кика сводится к тому, что размер зерен должен быть на несколько порядков больше удвоенной толщины аморфного слоя.

Таким образом, учет потерь на пластические деформации позволяет обосновать существование некоторых известных законов измельчения и определить области их применения. Однако вывод уравнения измельчения (21) проведен при двух существенных предположениях, которые налагают известные ограничения на его применимость к диспергированию очень малых частиц.

Во-первых, это уравнение может быть справедливым только для частиц, размеры которых $X > l$. Положение о постоянстве глубины слоя пластических деформаций на частицах разной крупности в случае $X < l$, как это следует из, условий вывода уравнения, теряет смысл. Расход энергии на пластические деформации при $X < l$ перестает увеличиваться с увеличением дисперсности и уравнение должно принять несколько иную форму.

Во-вторых, при выводе уравнения измельчения (21), как и при выводе закона Кирпичева-Кика, принималась в расчет только энергия, необходимая для разрушения частиц. Между тем доля энергии, затрачиваемой на пластические деформации и другие потери, уменьшается с уменьшением размеров частиц пропорционально их поверхности. Поэтому плотность затрат энергии, необходимой для разрушения частиц, должна увеличиваться в процессе измельчения. Действительно, величина, плотности энергии, необходимой для разрушения частицы:

$$\frac{\left[\left(a_2\beta l^2+a^2\delta+\gamma\right)X^2+beX^3\right]}{bX^3}=e+\frac{\left[a_2\left(\beta l+\delta\right)+\gamma\right]}{bX}. \quad (22)$$

При достаточно малом X растет очень быстро с уменьшением X (при $X > l$).

Вместе с тем плотность энергии, которую мельница передает измельчаемому порошку в единичном акте разрушения, определяется ее конструкцией. В горизонтальной валковой мельнице величина максимальной плотности энергии ε_m определяется усилием прижатия валков к барабану и объемом слоя измельчаемого порошка.

Максимальное количество энергии, получаемой частицей в единичном акте, определим равным $\varepsilon_m V$. Часть этой энергии W неизбежно расходуется на пластические деформации и другие потери. Если при этом $\varepsilon_m V_m \le W + \frac{P_0^2 V_m}{2E}$, то измельчение частиц, объем которых меньше V_m, может происходить только усталостным путем, что вызывает резкий рост затрат энергии на этот процесс для частиц таких размеров. Поэтому в качестве первого приближения будем считать, что частицы объемом $V < V_m$ вообще не измельчаются. Таких частиц, потребляющих энергию, но практически не измельчающихся, с увеличением дисперсности порошков накапливается все больше, что приводит к замедлению всего процесса.

С учетом изложенного подсчитаем затраты энергии, которые приводят непосредственно к разрушению частиц. При этом будем полагать плотность затрат энергии на предельные пластические деформации и различные потери одинаковыми для всех частиц, размер которых превосходит X_m — минимальную величину измельчающихся частиц. Частицы размером $X \le X_m$ тем или иным путем либо рассеивают всю подведенную к ним энергию, либо частично эта энергия расходуется на пластические деформации, приводящие к изменению структуры твердого тела. С учетом «балластных» частиц, размером $X \le X_m$ из общих затрат, равных $V_0 d\varepsilon$, где V_0 — суммарный объем частиц, количество энергии, расходуемой непосредственно на измельчение, в результате которого поверхность увеличивается на ds, равно:

$$dW = \left[\sum_X V_i - \sum_{X<X_m} V_i\right] d\varepsilon = d\varepsilon V\left(1-\frac{V_{0m}}{V_0}\right), \quad (23)$$

где V_{0m} — суммарный объем частиц, размеры которых $X < X_m$, значение V_{0m}/V_0 равно нулю или очень мало в начале измельчения и близко к 1, когда длительность измельчения очень велика. Принимая во внимание, что отношение S/S_m, где S_m – удельная поверхность предельно измельченного порошка с размерами всех частиц $X \le X_m$, имеет одни и те же значения в соответствующих предельных случаях и что в широком диапазоне дисперсности между значениями удельной поверхности и весовым содержанием фракции с размерами частиц меньше данного наблюдается пропорциональность, а соотношение между отношением S/S_m и относительным содержанием тонкой фракции почти не меняется при измельчении, можно написать:

$$dW = V_0\left(1-\frac{S}{S_m}\right)d\varepsilon. \quad (24)$$

Подставляя (24) в выражение (19), получим уравнение измельчения с учетом предельного значения плотности энергии, передаваемой мельницей измельчаемому твердому телу в единичном акте разрушения, и с учетом непроизводительных затрат энергии на деформацию малых частиц:

$$\frac{d\varepsilon}{dS} = \frac{9be}{a_2 S\left(1-\frac{S}{S_m}\right)} + \frac{3b\beta l_1 + \gamma + a_2\delta}{a_2\left(1-\frac{S}{S_m}\right)} - \frac{b\beta l_1 S}{4a_2\left(1-\frac{S}{S_m}\right)}. \quad (25)$$

Для достаточно больших S уравнение (25) принимает вид:

$$\frac{d\varepsilon}{dS} = \left(1-\frac{S}{S_m}\right)^{-1}\frac{3b\beta l_1 + 0,9e_0 C_m + \gamma + a_2\delta}{a_2}. \quad (26)$$

Для малых S, наоборот, $S/S_m << 1$, и (25) в зависимости от величины S, как ранее было показано, переходит в уравнение Кирпичева-Кика или Риттингера.

Интегрирование дифференциального уравнения измельчения (25) в пределах от S_0 до S и от $\varepsilon = 0$ до ε дает зависимость между затратами энергии и результатом измельчения в широком диапазоне дисперсности для горизонтальной валковой мельницы:

$$\varepsilon = \frac{9be}{a_2}\left(\ln\frac{S}{S_0} + \ln\frac{S_m - S_0}{S_m - S}\right) + \\ + \frac{S_m}{a_2}\left(3b\beta l_1 + a_2\delta + \gamma\right)\ln\frac{S_m - S_0}{S_m - S} + \\ + \frac{b\beta l_1^2 S_m^2}{4a_2}\left(\frac{S - S_0}{S_m} - \ln\frac{S_m - S_0}{S_m - S}\right). \quad (27)$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Ходаков, Г.С.* Физика измельчения /Г.С. Ходаков – М.: Наука, 1972. – 308 с.

2. *Шинкоренко, С.Ф.* и др. Справочник по обогащению руд черных металлов /С.Ф. Шинкоренко, Е.П. Белецкий, А.А. Ширяев и др.// – М.: Недра. – 1980. – 527 с.