

ним. Дана порівняльна оцінка двох методів розрахунку, з використанням експериментальних даних залежності коефіцієнта контактної тертя від питомого навантаження гірських порід, один з яких більшою мірою відповідає експериментальним спостереженням.

Ключові слова: гірська порода, межа міцності, зовнішнє тертя, контактна напруга, руйнування

It is executed a search of the most satisfying to equilibrium equations and experimental data regularities between contact normal tensions and tangent ones in the

moment of destruction of samples. The comparative evaluation of two calculation methods is given, with the use of experimental data of the contact friction coefficient dependence on specific loading of rock, one of which increasingly corresponds to the experimental observations.

Keywords: rock, ultimate stress, external friction, contact stress, destruction

Рекомендовано до публікації д.т.н., Б.В. Виноградовим 08.07.10

УДК 553.21/.24

© Соболєв В.В., Білан Н.В., 2010

В.В. Соболєв, Н.В. Білан

ДО ПИТАННЯ ОЦІНКИ РОЗЧИННОСТІ МЕХАНОАКТИВОВАНОГО КВАРЦУ У ВОДІ

V.V. Soboliev, N.V. Bilan

ON THE ISSUE OF THE WATER SOLUBILITY ESTIMATION OF THE MECHANICALLY ACTIVATED QUARTZ

Наведено розрахунки розчинності у воді механічно активованого кварцу в діапазоні температур 300÷800 К. Запропоновано формулу, що додатково враховує енергію однієї дислокації введенням нового коефіцієнта, в якій входить також і диференціальна теплота розчинення, яка, в середньому, залишається постійною в цьому діапазоні температур. За цими розрахунками побудовано залежності розчинності кварцу від температури при різних значеннях щільності дислокацій на поверхні кварцу. Встановлено, що розчинність кварцу, що деформується, залежить у меншій мірі від температури, ніж від щільності поверхневих активних станів. Показано, що запасена кристалом енергія пропорційна щільності дислокацій – активних поверхневих центрів, знижує енергетичний бар'єр хімічних реакцій утворення зародків нової фази.

Ключові слова: механоактивація, розчинність кварцу, запасена енергія

Відомо, що хімічна активність твердих тіл різко зростає в результаті їх механічної обробки, що зумовлене утворенням на їх поверхнях деформованого матеріалу активних центрів, збільшення щільності яких приводить, відповідно, до зростання хімічної активності.

У науковій літературі велика увага приділяється кварцу, як основному породоутворюючому мінералу, зокрема, механоактивованому кварцу і процесам його розчинення в гідротермальних розчинах [1–4 та ін.].

Формування інфільтраційних метасоматичних колон відбувалося за рахунок високої проникності матеріалу сколювальних зон. За даними [5], проникність рихлого кластичного матеріалу цих зон на чотири-вісім порядків вища, ніж, наприклад, проникність інтрузивів.

Висока проникність – це лише показник, що свідчить про високу питому поверхню матеріалу. Для здійснення високоактивних реакцій необхідно, щоб поверхня матеріалу характеризувалася і високою щільністю хімічно активних центрів. Найбільш вірогідно, що такому стану відповідає матеріал сколювальних зон, зокрема, кварц.

Розчинність кварцу у воді при температурах від 300 до 800 К, характерних для гідротермальних систем, розраховуємо, скориставшись рівнянням стану водної змішаної фази, що знаходиться в рівновазі з кварцем [1]

$$\lg L = 2 \lg \rho_B - \frac{2071}{T} + 3,68 \quad (\text{г SiO}_2 / \text{кг H}_2\text{O}), \quad (1)$$

де L – розчинність кварцу у воді по реакції $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Si}(\text{OH})_4]$; ρ_B – щільність водної фази, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Залежність розчинності кварцу $\lg L$ від температури представлена на графіку рис. 1.

З графіка видно, що розчинність SiO_2 сильно залежить від температури: у діапазоні $T=(400-900)$ К розчинність збільшується майже на 100%.

Припустимо, що диференціальна теплота розчинення Q у середньому залишається постійною (Q входить у другий член рівняння (1) у вигляді, $\frac{Q}{RT} \lg e$, де $R = -1,986$ кал/град), а поверхня кварцу

є механоактивованою, вираженою через щільність поверхневих активних центрів – C_A (у даному випадку – дислокацій). У цьому випадку, після нескладних перетворень рівняння (1) одержимо рівняння стану, що враховує активні стани на поверхні кварцу

$$\lg L^* = 2 \lg \rho_B + \left(\frac{\lg C_A - 3,68}{7,5} \right) \lg C_A - \frac{2071}{T} \quad (\text{г SiO}_2 / \text{кг H}_2\text{O}), \quad (2)$$

де L^* – розчинність активованого кварцу; $C_A = 10^n$ ($n = 7,5 \dots 12$).

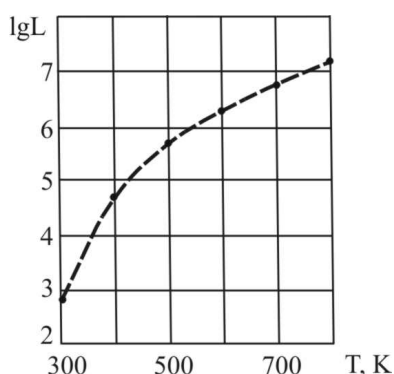


Рис. 1. Залежність розчинності кварцу lgL від температури водної фази

Формула (2) справедлива тільки для механічно активованого кварцу. Вважаємо, що C_A є щільністю дислокацій, що виходять на поверхню кристалів кварцу. У цьому випадку C_A відповідатиме діапазону реальних величин $10^{7,5}-10^{12} \text{ м}^{-2}$, одержаних у результаті розрахунку даних рентгенометричного аналізу поверхні деформованих кристалів кварцу.

Температури обмежимо діапазоном 300÷800 К. При температурі більше 800 К відбувається відпалювання дислокацій та інших дефектів. Таким чином, збільшення температури при розрахунку розчинності lgL^* втрачає зміст.

На рис. 2 представлено залежності розчинності кварцу від температури при різних значеннях щільності дислокацій на його поверхнях, на рис. 3 залежності lgL^* від lgC_A .

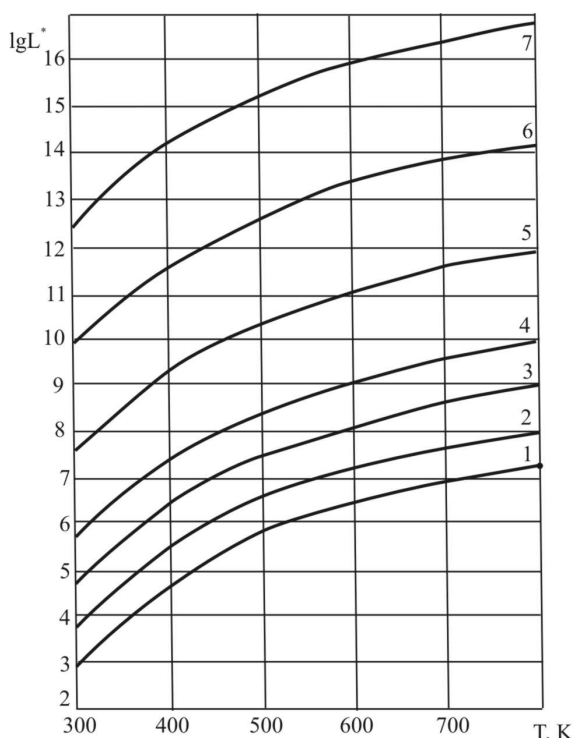


Рис. 2. Залежність розчинності (lgL^*) деформованого кварцу від температури: 1 – розчинність, розрахована по формулі (1) для кварцу „відпаленого“ ($C_A=10^{7,5} \text{ м}^{-2}$); 2, 3, 4, 5, 6 і 7 – розчинність деформованого кварцу при $C_A = 10^8; 10^{8,5}; 10^9; 10^{10}; 10^{11}$ і 10^{12} м^{-2} відповідно (розрахунки проводилися по формулі (2))

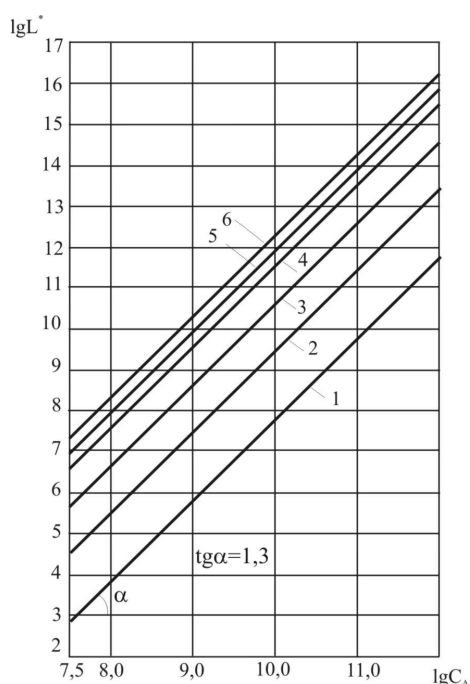


Рис. 3. Залежність розчинності (lgL^*) деформованого кварцу від щільності активних поверхневих станів lgC_A при різних температурах водного розчину: 1 – 300 К; 2, 3, 4, 5 і 6 – відповідно при 400, 500, 600, 700 і 800 К

Результати розрахунків розчинності у воді кварцу з щільністю дислокацій $C_A = 10^{7,5} \text{ м}^{-2}$ за формулами (1) і (2), для порівняння, наведені в таблиці. Видно, що відхилення даних для температур діапазону 300–800 К по формулі (2) в більший бік складає 0,8–5%.

Таким чином, у розрахунках розчинності, у вказаному діапазоні температур та із урахуванням щільності активних станів на поверхні деформованого кварцу, можна користуватися формулою (2).

Порівнюючи залежності, представлені на рис. 2 і 3, видно, що розчинність кварцу, що деформується, від температури залежить у меншій мірі, ніж від щільності поверхневих активних станів.

Наприклад, при щільності дислокацій $C_A = 10^9 \text{ м}^{-2}$ розчинність кварцу в діапазоні температур 300÷800 К зростає до 9,8, а при $C_A = 10^{12} \text{ м}^{-2}$ – до 16,7. Розрахунки за формулою (2) показують тільки якісний характер процесу розчинення і дають великі похибки в області високих температур >700 К. Проте, зниження відносної розчинності кварцу при підвищенні температури може бути пов'язано з впливом збільшення концентрації розчиненого кремнію. Відомо з експериментальних даних [6], що активність за рахунок збільшення поверхні складає одиниці відсотків. Основний внесок дає енергетичний чинник, пов'язаний з накопиченням дислокацій.

Запасена кристалом енергія пропорційна щільності дислокацій – активних поверхневих центрів – не тільки знижує енергетичний бар'єр хімічних реакцій, але й стимулює утворення зародків нової фази. Формула (2) додатково враховує енергію однієї дислокації введенням нового коефіцієнта, до якого входить також і диференціальна теплота розчинення Q , яка, в середньому, залишається постійною в діапазоні температур 300÷800 К.

Значення розчинності кварцу, розраховані за формулами (1) і (2)

| Формула розрахунку розчинності кварцу | Розчинність, lgL | | | | | |
|--|--------------------|------|------|------|------|------|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| $lg L = 2 lg \rho_B - \frac{2071}{T} + 3,68, (1)$ | 2,78 | 4,58 | 5,58 | 6,23 | 6,72 | 7,10 |
| $lg L^* = 2 lg \rho_B + \left(\frac{lg C_A - 3,68}{7,5} \right) lg C_A - \frac{2071}{T}, (2)$ | 2,92 | 4,62 | 5,72 | 6,37 | 6,87 | 7,22 |
| Похибка, % | 5 | 0,8 | 2,5 | 2,2 | 2,2 | 1,6 |

Список літератури

1. Мозебах Р. Гидротермальная растворимость кварца с точки зрения гетерогенного газового равновесия // Термодинамика геохимических процессов. – М.: Изд-во ин. лит-ры, 1960. – С. 34–70.
2. Павлов А.П. Эволюция физико-химических параметров гидротермальных систем при рудообразовании. – Новосибирск: Наука, 1976. – 301 с.
3. Балицкий В.С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. – М.: Недра, 1978. – 144 с.
4. Рыженко Б.Н. Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. – М.: Наука, 1981. – 191 с.
5. Барсуков Викт.Л., Лаверов Н.П., Пэк А.А. Структура потока рудообразующих растворов как один из факторов зональности гидротермальных месторождений // Геохронология и проблемы рудообразования. – М.: Наука, 1977. – С. 132–145.
6. Shrader K., Stadter W., Oettel H. Untersuchungen an mechanisch aktivierten Kontakten. XIII. Festkörperstruktur und Katalytisches Verhalten von Nickel-pulver // Z. Phys. Chem. – 1972. – Bd. 249. – S. 87–100.

Приведены расчеты растворимости в воде механически активированного кварца в диапазоне температур 300÷800 К. Предложена формула, дополнительно учитывающая энергию одной дислокации введением нового коэффициента, в который входит также и дифференциальная теплота растворения, которая, в среднем, остается постоянной в этом диапазоне температур. По этим расчетам построены зависимости растворимости кварца от температуры при разных значениях плотности дислокаций на поверхности кварца. Установлено,

что растворимость деформированного кварца зависит в меньшей степени от температуры, чем от плотности поверхностных активных состояний. Показано, что запасенная кристаллом энергия, пропорциональная плотности дислокаций – активных поверхностных центров, снижает энергетический барьер химических реакций образования зародышей новой фазы.

Ключевые слова: механоактивация, растворимость кварца, запасенная энергия

Calculations of water solubility of mechanically activated quartz in the range of temperatures 300÷800 K are resulted. The suggested formula additionally takes into account the energy of one dislocation by introduction of the new coefficient, in which the differential heat of dissolution is also included, which on the average remains permanent in this range of temperatures. Upon these settlement dependences of quartz solubility on temperature at different values of dislocations concentration on the surface of quartz are plotted. It is set that solubility of the deformed quartz depends on temperature in less degree, than on the concentration of superficial active states. It is shown that the crystal accumulated energy which is proportional to the dislocations concentration – the active superficial centers – reduces the power barrier of chemical reactions of a new phase formation.

Keywords: mechanical activation, solubility of quartz, accumulated energy

Рекомендовано до публікації к.з.-м.н. Ю.Т. Хоменко 23.07.10

УДК 536.24

© Яковенко В.О., 2010

В.О. Яковенко

АДЕКВАТНІСТЬ ТА ЕФЕКТИВНІСТЬ МОДЕЛЕЙ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ НВЧ СУШІННЯ МАТЕРІАЛІВ

V.O. Yakovenko

AN ADEQUACY AND EN EFFICIENCY OF THE MODELS OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF MATERIALS MICROWAVE DRYING

Побудовано математичну модель технологічного процесу надвисокочастотного (НВЧ) сушіння матеріалів. Визначено етапи оптимізації надвисокочастотного нагрівання. За результатами моделювання впливу мікрохвильового джерела на матеріал розроблено параметри оптимального технологічного режиму сушіння для деревини бука та плодів абрикос, за якого зберігаються властивості вихідного продукту. Рішення задачі отримано в аналітичному вигляді, який відповідає інженерним розрахункам.

Ключові слова: математична модель, оптимальний режим, надвисокочастотне сушіння матеріалів