

Г. Г. КОЧЕГАРОВ, Л. П. ПАНТЮКОВА, Т. С. ЮСУПОВ

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТОНКОДИСПЕРГИРОВАННОГО КВАРЦА
ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЫ

Исследования в области механохимии показывают, что при сверхтонком измельчении твердых тел увеличивается их реакционная способность, диссоциация, сорбция, растворимость и т. д. [1, 2]. Изменения физико-химических свойств конечных продуктов связаны с образованием дефектности в их кристаллической структуре, определяемой в значительной степени видом и интенсивностью механического воздействия. Условия использования материала предъявляют определенные требования к процессу измельчения твердых тел по дисперсности, реакционной способности, состоянию поверхности и кристаллической структуре. Эти задачи решаются путем создания новых диспергирующих аппаратов, а также совершенствования процесса диспергирования.

Один из новых и перспективных направлений в области получения дисперсных материалов — использование планетарных центробежных мельниц (ПЦМ), позволяющих значительно интенсифицировать процесс диспергирования. Исследования, связанные с усовершенствованием технологического процесса получения дисперсных материалов на ПЦМ, должны быть направлены на изучение оптимальных условий работы аппарата.

В настоящей работе определялись оптимальные параметры процесса диспергирования применительно к лабораторной ПЦМ [3]. Мельница снабжена двумя рабочими барабанами емкостью по 600 мл, число оборотов барабана вокруг собственной оси — 1000, вокруг общей оси — 425 в 1 мин, мощность электродвигателя 2,8 кВт, шары и барабаны изготовлены из стали. Кинематическая схема мельницы приведена на рис. 1. Для исследования использовался жильный кварц ($-1+0,25$ мм) из оловорудного месторождения с визуальным отбором примесей. Объем рабочих камер составлял 475 см³. В качестве дисперсионной среды использовалась дистиллированная вода. Удельная поверхность измерялась методом БЭТ с предварительной отмыvkой образцов от аппаратного железа в концентрированной HCl. Каждая экспериментальная кривая получена при изменении лишь одного из параметров, влияние которого изучалось.

Величина удельной поверхности диспергированного материала в первом приближении определяется рядом величин, между которыми существует функциональная связь: степенью заполнения межшарового

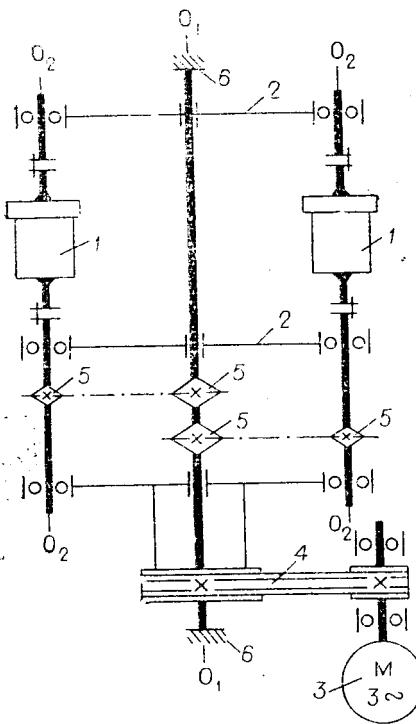


Рис. 1. Кинематическая схема центробежно-планетарной мельницы.

1 — рабочий барабан; 2 — держатель барабанов; 3 — электродвигатель; 4 — клиновременная передача; 5 — звездочки с цепной передачей; 6 — подшипники скольжения.

является либо энергия H , необходимая для увеличения удельной поверхности материала на единицу площади [5], т. е. $H = A_d/S_d$, либо минимальное напряжение σ , необходимое для разрушения частицы.

Следует ожидать, что величина удельной поверхности зависит от соотношения угловых скоростей барабана в относительном ω_1 и переносном ω_2 движениях, но это справедливо для дифференциальных центробежных мельниц, поскольку в ПЦМ $\omega_1/\omega_2 = \text{const}$.

Взаимоотношение этих величин в общем виде запишется следующим образом:

$$S = \Phi(\alpha, \varphi, \tau, \beta, d, \mu, D, \rho, R, r, \sigma, g, n), \quad (1)$$

где Φ — функция всех переменных.

Используя метод нулевых размерностей с независимыми переменными σ, D, τ (для них определитель $\Delta \neq 0$), получаем уравнение

$$\frac{S\sigma\tau^2}{D} = \Phi\left(\alpha, \varphi, \beta, \frac{d}{D}, \frac{\mu}{D}, \frac{\rho D}{\sigma}, \frac{R}{D}, \frac{r}{D}, \frac{g\tau^2}{D}, n\tau\right). \quad (2)$$

Нахождение функции Φ в общем случае сложно. Практически правая часть уравнения (2) может быть выражена в виде произведений групп:

$$\begin{aligned} \frac{S\sigma\tau^2}{D} = & \Phi_1(\alpha)\Phi_2(\varphi)\Phi_3(\beta)\Phi_4\left(\frac{d}{D}\right)\Phi_5\left(\frac{\mu}{D}\right)\Phi_6\left(\frac{\rho D}{\sigma}\right) \times \\ & \times \Phi_7\left(\frac{R}{D}\right)\Phi_8\left(\frac{r}{D}\right)\Phi_9\left(\frac{g\tau^2}{D}\right)\Phi_{10}(n\tau). \end{aligned} \quad (3)$$

Функциональную зависимость между выражением в левой части уравнения и каждой из групп в правой части необходимо определять экспериментально.

пространства диспергируемым материалом α и объема барабана шарами φ ; временем диспергирования τ ; соотношением жидкой и твердой фаз β ; диаметром шаров d , диспергируемой частицы μ и барабана D ; удельным весом материала шаров ρ ; радиусом относительного R и переносного r движения частицы; центробежной силы g ; количеством оборотов n .

Принимая во внимание, что размеры частиц после диспергирования, как и до диспергирования, должны находиться между собой в соотношении λ [4], удельную поверхность, равную отношению общей поверхности диспергированного материала к его объему, находим из соотношения

$$S/V = 1/\lambda = S_d.$$

По теории моделей, работа диспергирования A_d (работа деформации единицы массы материала до момента разрушения) должна быть постоянна и независима от линейного масштаба, что следует из уравнения [4]

$$A_d = \frac{A}{G} = \frac{F \cdot l}{V \cdot \gamma} = \frac{\sigma l^2 l}{l^3 \cdot \gamma} = \frac{\sigma}{\gamma},$$

где $A = F \cdot l$ — работа диспергирования материала массы $G = V \cdot \gamma$; σ — прочность материала на разрыв.

Критерием процесса диспергирования

является либо энергия H , необходимая для увеличения удельной поверхности материала на единицу площади [5], т. е. $H = A_d/S_d$, либо минимальное напряжение σ , необходимое для разрушения частицы.

Следует ожидать, что величина удельной поверхности зависит от соотношения угловых скоростей барабана в относительном ω_1 и переносном ω_2 движениях, но это справедливо для дифференциальных центробежных мельниц, поскольку в ПЦМ $\omega_1/\omega_2 = \text{const}$.

Взаимоотношение этих величин в общем виде запишется следующим образом:

$$S = \Phi(\alpha, \varphi, \tau, \beta, d, \mu, D, \rho, R, r, \sigma, g, n), \quad (1)$$

где Φ — функция всех переменных.

Используя метод нулевых размерностей с независимыми переменными σ, D, τ (для них определитель $\Delta \neq 0$), получаем уравнение

$$\frac{S\sigma\tau^2}{D} = \Phi\left(\alpha, \varphi, \beta, \frac{d}{D}, \frac{\mu}{D}, \frac{\rho D}{\sigma}, \frac{R}{D}, \frac{r}{D}, \frac{g\tau^2}{D}, n\tau\right). \quad (2)$$

Нахождение функции Φ в общем случае сложно. Практически правая часть уравнения (2) может быть выражена в виде произведений групп:

$$\begin{aligned} \frac{S\sigma\tau^2}{D} = & \Phi_1(\alpha)\Phi_2(\varphi)\Phi_3(\beta)\Phi_4\left(\frac{d}{D}\right)\Phi_5\left(\frac{\mu}{D}\right)\Phi_6\left(\frac{\rho D}{\sigma}\right) \times \\ & \times \Phi_7\left(\frac{R}{D}\right)\Phi_8\left(\frac{r}{D}\right)\Phi_9\left(\frac{g\tau^2}{D}\right)\Phi_{10}(n\tau). \end{aligned} \quad (3)$$

Функциональную зависимость между выражением в левой части уравнения и каждой из групп в правой части необходимо определять экспериментально.

Используя уравнение (3), можно решить вопрос о выборе оптимальных условий работы ПЦМ.

Величина τ входит в две группы уравнения (3), и зависимость величины удельной поверхности от времени диспергирования может быть выражена соотношением $\frac{S_0\tau^2}{D} = \Phi_9\left(\frac{g\tau^2}{D}\right) \Phi_{10}(n\tau)$. Кинетика изменения удельной поверхности кварца представлена на рис. 2 (кривая 1). Сначала наблюдается значительное увеличение удельной поверхности кварца с увеличением времени диспергирования, а после 10-минутного диспергирования увеличение удельной поверхности сильно замедляется. Следовательно, дальнейшее увеличение времени диспергирования не эффективно, поскольку многократно возрастающие затраты энергии не вызывают значительного увеличения удельной поверхности.

Представим результаты по кинетике диспергирования в координатах уравнения [2]

$$\tau = K \ln \frac{S_m}{S_m - S}, \quad (4)$$

где K — константа скорости диспергирования (величина поверхности, образующейся при затрате единицы энергии); S_m — удельная поверхность предельно диспергированного материала. Как видно из рис. 2 (кривая 2), кинетика диспергирования кварца удовлетворительно описывается этим уравнением. Следовательно, имеем

$$S_m/S_m - S = \exp(-K\tau) \quad (5)$$

или

$$S = S_m[1 - \exp(-K\tau)]. \quad (6)$$

Таким образом, величина удельной поверхности находится в экспоненциальной зависимости от времени.

Экспериментальные данные показывают, что результаты исследования зависимостей $S_0\tau^2/D = \Phi_5(\mu/d)$ и $S_0\tau^2/D = \Phi_4(d/D)$ удобно скомбинировать в одну группу $S_0\tau^2/D = \Phi_{11}(d/\mu)$, откуда можно определить функциональную зависимость $\Phi(d/\mu)$. Как видно из рис. 3, а, для функции $S(d/\mu)$ существует оптимальная область, в которой удельная поверхность достигает максимальной величины. В нашем случае установлено, что наиболее эффективным отношением является $d/\mu = 4,8$, что соответствует диаметру шаров 3 мм при исходной фракции кварца.

Отношение объема диспергируемого материала к объему межшарового пространства, выраженное в процентах, определяет степень заполнения межшарового объема диспергируемым материалом. Зависимость удельной поверхности материала от степени заполнения им межшарового объема, согласно уравнению (3), выражается соотношением $S = D/\sigma\tau^2 \cdot \Phi_1(\alpha)$. Из рис. 3, б видно, что с уменьшением количества диспергируемого материала величина его удельной поверхности сначала резко возрастает, а затем падает. Наибольшей величины удельная поверхность достигает, когда материал заполняет 4% объема межшарового пространства. Близкий к этому результат был получен Роузом для шаровой мельницы [6].

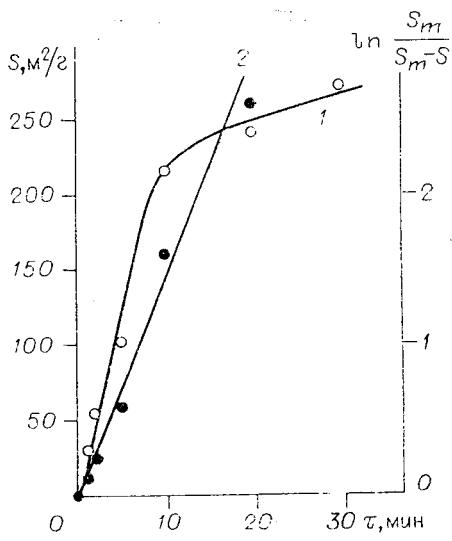


Рис. 2. Кинетика диспергирования кварца.

1 — в дистиллированной воде; 2 — в координатах уравнения (4).

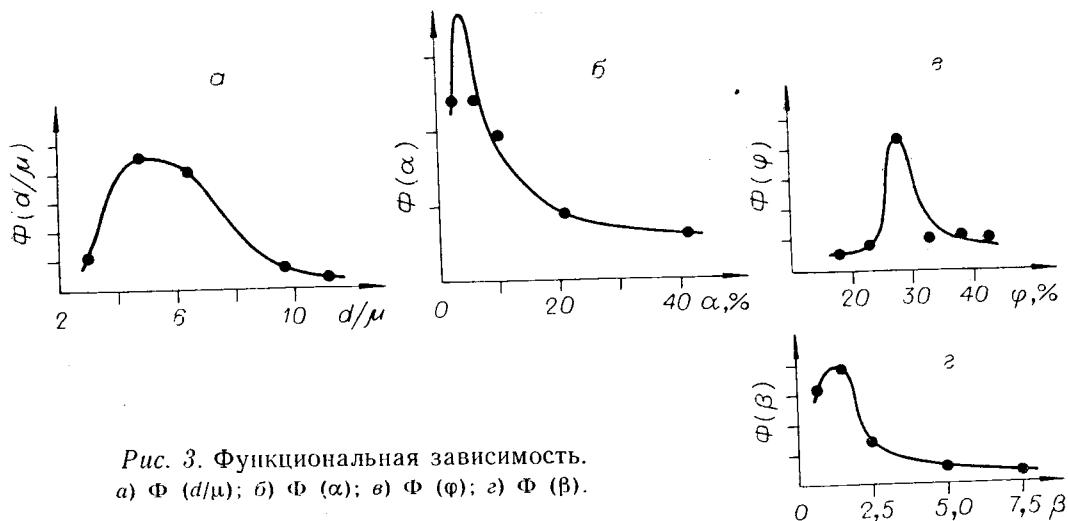


Рис. 3. Функциональная зависимость.
а) $\Phi(d/\mu)$; б) $\Phi(\alpha)$; в) $\Phi(\varphi)$; г) $\Phi(\beta)$.

Зависимость величины удельной поверхности от степени заполнения объема барабана шарами выражается соотношением $S=D/\sigma\tau^2 \cdot \Phi_2(\varphi)$ (см. рис. 3, в). Зависимость $\Phi(\varphi)$ имеет экстремальный характер, максимальной величины удельная поверхность достигает в области 28%-ной загрузки.

Для зависимости величины удельной поверхности от соотношения жидкой и твердой фаз, выражющейся отношением $S=D/\sigma\tau^2 \cdot \Phi_3(\beta)$, экспериментально получена оптимальная величина 1,5:1 (см. рис. 3, г). Более детально влияние количества жидкой фазы на величину удельной поверхности рассмотрено в [2], где показано, что первый максимум для функции $\Phi(\beta)$ наблюдается при образовании на поверхности порошка мономолекулярного слоя воды, а оптимальные условия диспергирования достигаются при содержании воды, превышающем 50% от веса материала.

Таким образом, оптимальный режим ПЦМ М-3 характеризуется параметрами $\tau=10$ мин, $d/\mu=4,8$, $\alpha=4\%$, $\varphi=2,8\%$, $\beta=1,5:1$. Следует отметить, что в данном случае подразумевается условный оптимальный режим, поскольку исследованы не все параметры режима диспергирования, а наиболее существенные из них.

Для полученных образцов кварца определялся характер структурных изменений кристаллической решетки. С этой целью снимались спектры рентгеновского рассеяния на приборе УРС-50 ИМ и измерялась полуширина рефлекса (101). Необходимо отметить, что на интенсивность рефлекса кварца накладывалась интенсивность рефлекса (003) слюды, присутствовавшей в виде включений в образцах кварца. Активность полученных образцов определялась по растворимости кварца. Растворение навески в 1 г проводилось в 50 мл 20%-ного раствора NaOH при температуре $\sim 75^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Данные по полуширине рефлекса (101) и растворимости кварца приведены в таблице.

Влияние режима диспергирования на кристаллическую структуру и растворимость кварца

Изменяемый параметр режима диспергирования	S , $\text{m}^2/\text{г}$	Полуширина рефлекса (101), мм	Расторвимость, %	Изменяемый параметр режима диспергирования	S , $\text{m}^2/\text{г}$	Полуширина рефлекса (101), мм	Расторвимость, %
Исходный кварц	0,04	5,8	2,75	$\tau=5$ мин	102	14,6	28,02
Оптимальный режим	225	15,2	28,8	$\tau=30$ мин	271	15,8	27,44
$\alpha=2,5\%$	145	14,8	25,2	$\beta=5:1$	132	12,2	19,18
$\alpha=21\%$	54	14,5	29,74	$\beta=7,5:1$	128	12,2	23,25
$\varphi=18\%$	122	14,5	27,87	$d/\mu=3,2$	147	7,0	29,07
$\varphi=45,5\%$	134	14,0	23,29	$d/\mu=11,2$	126	13,5	22,43
$\tau=1$ мин	29	12,4	20,07				

Из представленных в таблице данных следует, что изменения кристаллической структуры кварца и его растворимость существенно зависят от условий механического воздействия. Наибольшие искажения кристаллической структуры кварца и наибольшая его растворимость наблюдаются для образцов, полученных в области оптимального режима диспергирования.

Проведенное исследование подтверждает высказанное априори предположение о зависимости степени совершенства кристаллической структуры порошков от каждого из параметров режима диспергирования [7]. Полученные результаты создают предпосылки направленного диспергирования с изменением физико-химических свойств твердого тела, что, однако, требует дальнейших исследований.

*Институт геологии и геофизики
СО АН СССР,
Новосибирск*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов. Усп. хим., **10**, 10, 1835 (1971).
 2. Г. С. Ходаков. Физика измельчения. М., 1972.
 3. С. И. Голосов. Авт. свид. СССР № 101874. Бюл. изобр., № 11 (1955).
 4. Р. Гийо. Проблема измельчения материалов и ее развитие. М., 1964.
 5. Г. Е. Роуз. Тр. Европейского совещания по измельчению. М., 1966.
 6. Н. Е. Rose. Trans. Inst. Chem. Eng., **35**, 87 (1957).
 7. Л. М. Кривопузкая, Т. С. Юсупов. Физико-химические методы анализа минералов. Новосибирск, 1977, с. 22.
-