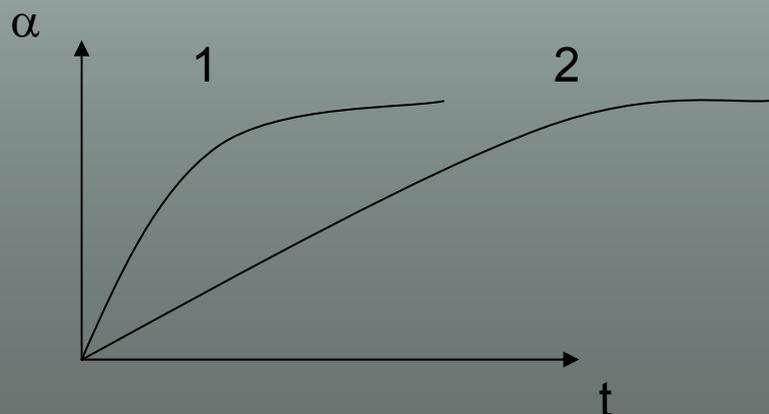


Химия твердого тела
и
Механохимия

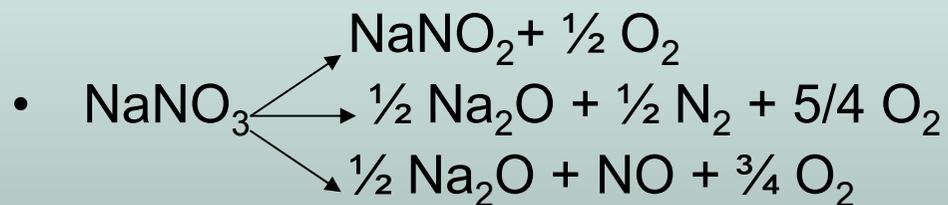
Особенности механохимических превращений

- 1. При механохимических превращениях может быть $\Delta G_{\text{реак.}} > 0$
- 2. В результате механической обработки увеличивается не только скорость растворения, но и растворимость твердых тел
- 3. Скорость механохимической реакции может увеличиваться при понижении температуры
- 4. При увеличении интенсивности механического воздействия скорость реакций может или увеличиваться, или уменьшаться.
- 5. При подводе одинаковой механической энергии в различных активаторах реакции могут протекать с разной скоростью

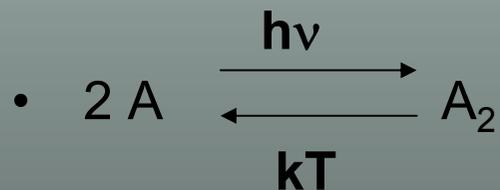


Особенности механохимических превращений

- 6. Продукты механолиза нитратов по высокотемпературному механизму



- 7. Темновая димеризация антрацена; обычно только в растворе только при фотовозбуждении



Механохимия

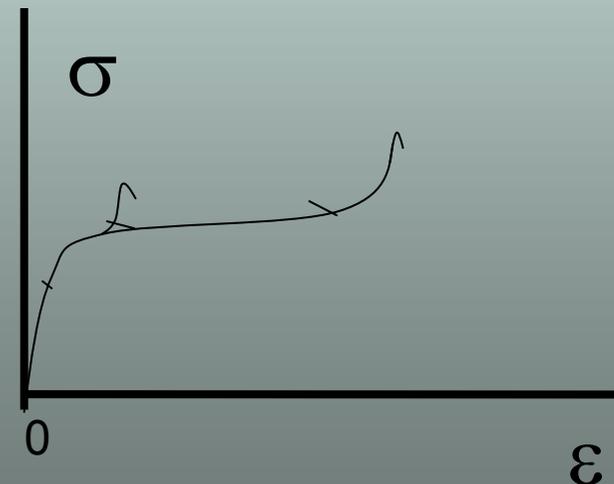
- Механохимия – раздел физической химии, изучающий химические превращения и физико-химические изменения веществ и материалов, которые происходят в результате механической нагрузки, приложенной к веществам или материалам.

... в результате механической нагрузки...

Напряжение → деформация → разрушение

ΔT , $\Delta\sigma$, дефекты, эмиссия e , $h\nu$
увеличивается S вн. S внеш.

$$\tau = 10^{-10} - 10^5 \text{ с}$$



Неравновесные состояния и дефекты

При механическом воздействии возникают

- неравновесные дефекты
- увеличивается температура
- возникает напряжение

После прекращения механического воздействия происходит релаксация;

- концентрация и энергия дефектов уменьшается
- температура уменьшается,
- напряжение уменьшается

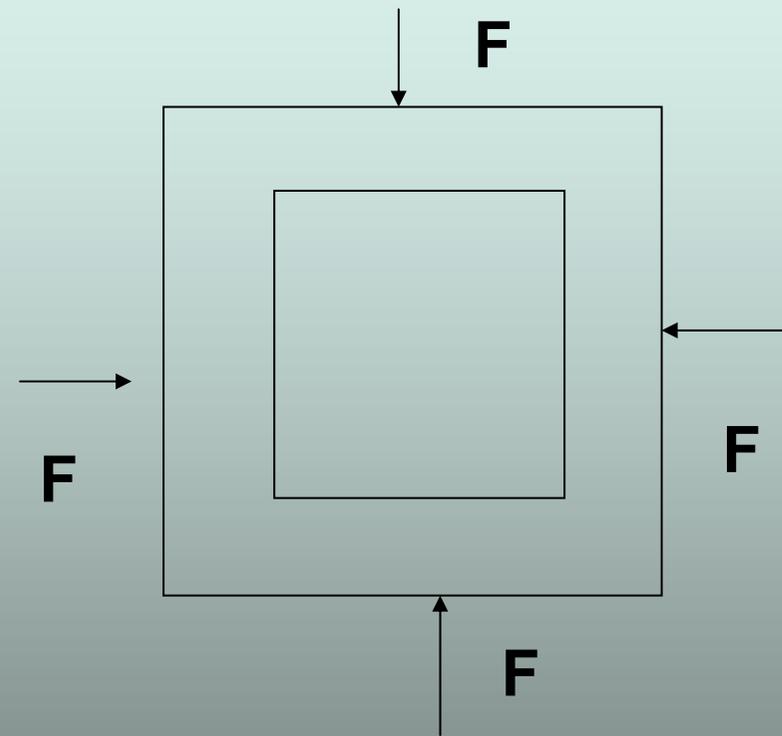
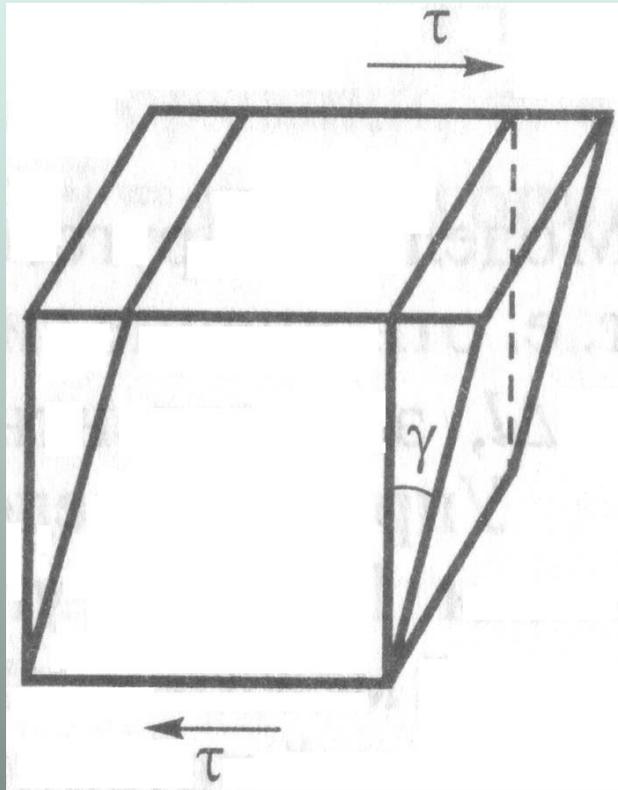
Механохимическая реакция, механическая активация, механохимическая модификация

- Механохимическая реакция – изменение состава в процессе обработки (в аппарате, активаторе, мельнице и пр.)
- Механическая активация – увеличение реакционной способности (изменение физико-химических свойств) обрабатываемых веществ в последующих процессах и реакциях
- Механическая (механохимическая) модификация веществ и материалов - получение механической обработкой веществ и материалов с наперед заданными свойствами.

**Время действия механической
нагрузки**

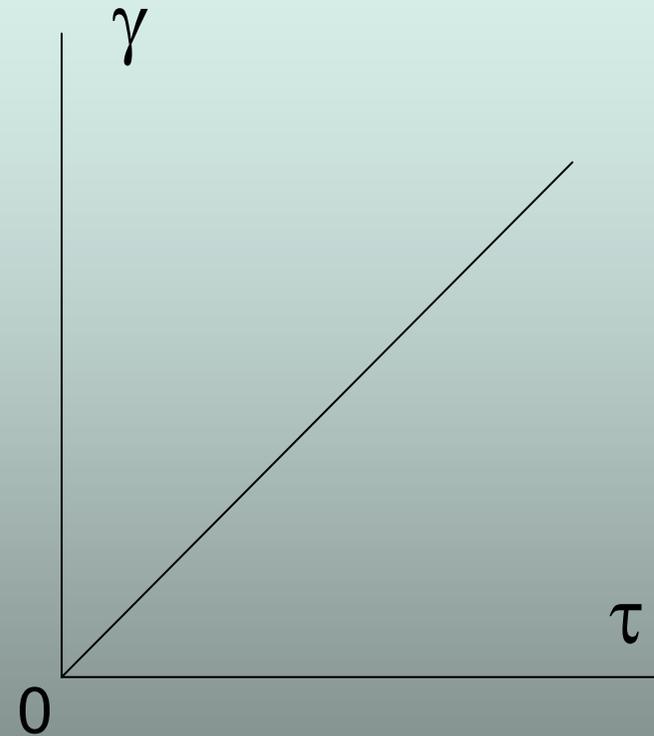
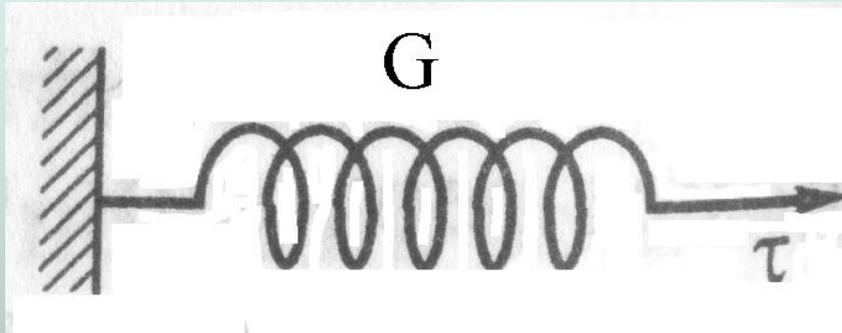
физико-химическая механика

Упругая деформация: сдвига и всестороннего сжатия



При малых деформациях $\text{tg}\gamma \cong \gamma$
 $\tau = G \gamma$ $[\tau] = \text{н/м}^2$

Идеально упругое тело Гука



При малых деформациях $\operatorname{tg} \gamma \cong \gamma$

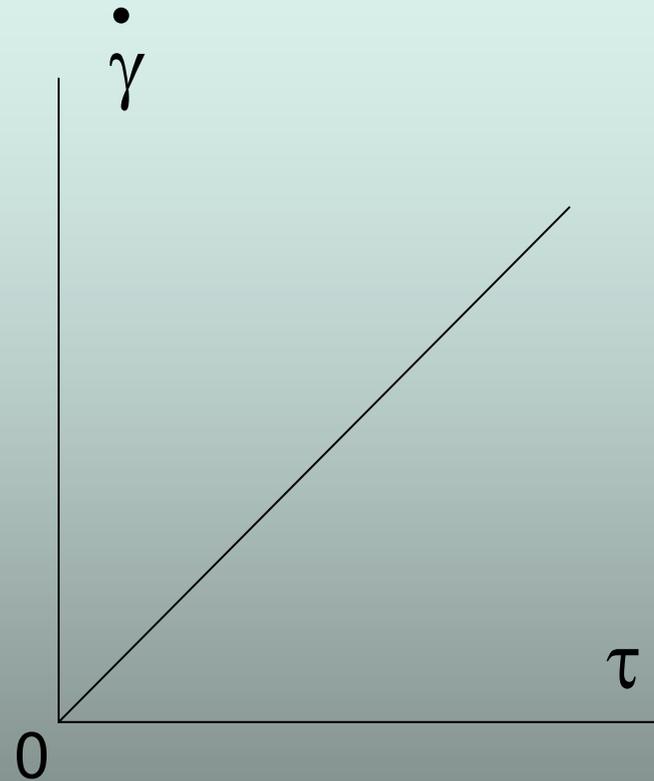
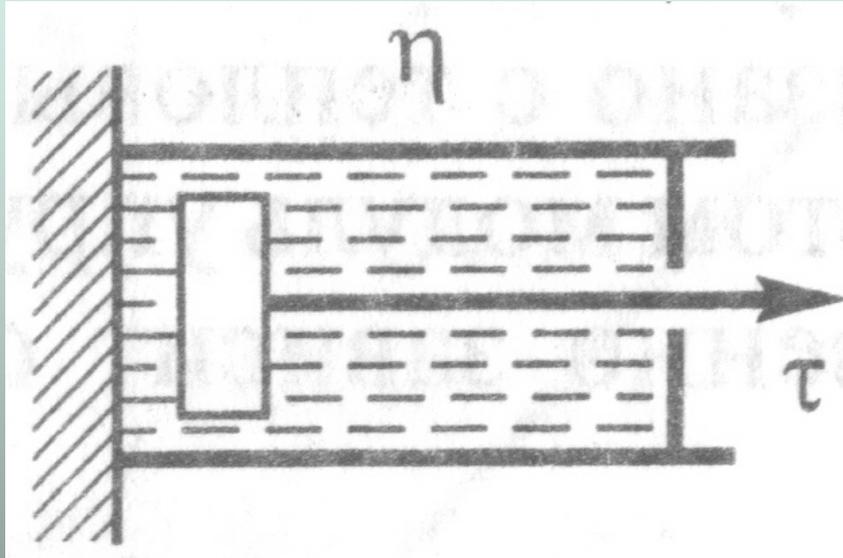
$$\tau = G \gamma \quad [\tau] = \text{Н/М}^2$$

$$G \sim 10^9 - 10^{11} \text{ Н/М}^2$$

$$W_G = \int_0^{\gamma} \tau(\gamma) \cdot d\gamma = \frac{G \cdot \gamma^2}{2} = \frac{\tau^2}{2G}$$

$$[W_G] = \text{Н/М}^2 = \text{Дж/М}^3$$

Идеально вязкое тело Ньютона



$$\tau = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Уравнение Ньютона
для вязких жидкостей

Идеально вязкое тело Ньютона

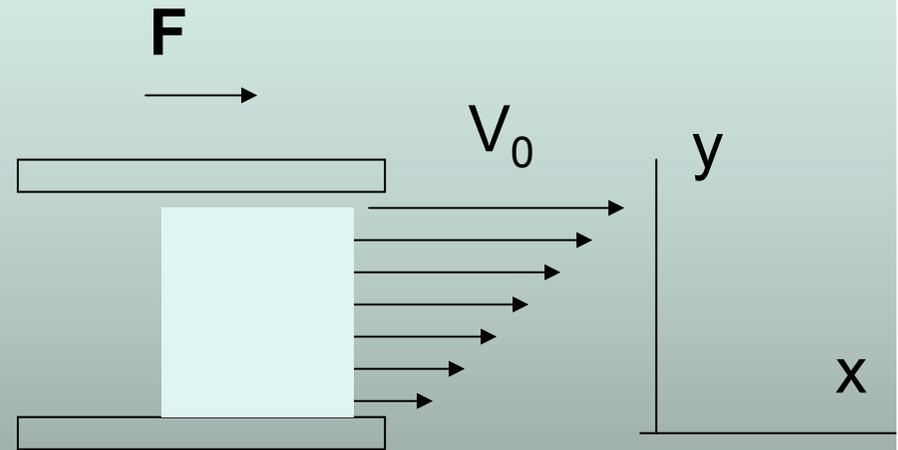
$$F = \eta \cdot \frac{dv}{dy} \cdot S$$

$$F / S = \tau = \eta \cdot \frac{d\left(\frac{dx}{dt}\right)}{dy}$$

$$\tau = \eta \cdot d\left(\frac{\gamma}{dt}\right)$$

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

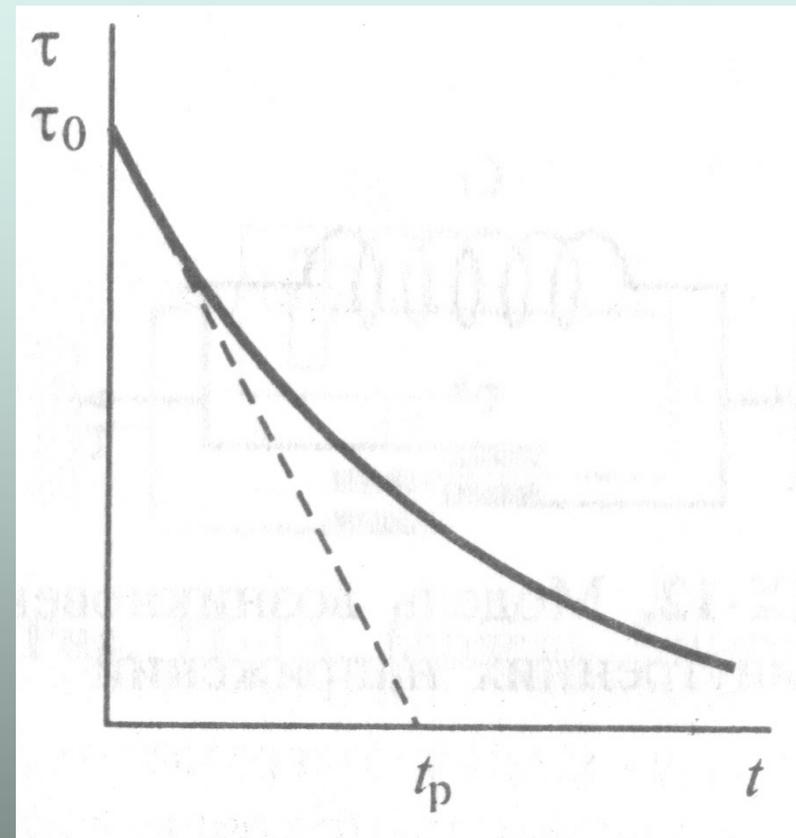
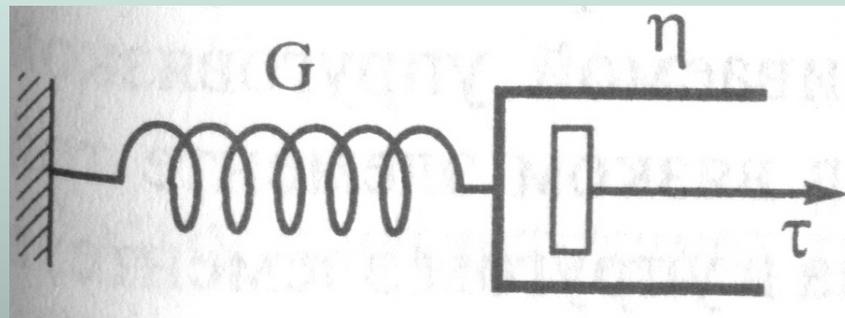
$$W_{dis} = \eta \cdot \dot{\gamma}^2$$



$$[\eta] = \text{н/м}^2 \cdot \text{с} = \text{Па} \cdot \text{с} \quad \text{СИ}$$

$$[\eta] = \text{дин/см}^2 \cdot \text{с} = \text{Пз} \quad \text{СГС}$$

Модель Максвелла



Релаксация напряжения

Время релаксации в модели Максвелла

$$\gamma = \gamma_G + \gamma_\eta$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_G + \dot{\gamma}_\eta$$

$$\gamma = \text{const}$$

$$0 = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta}$$

$$\tau(t=0) = \tau_0 = G\gamma_0$$

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{t}{t_p}}$$

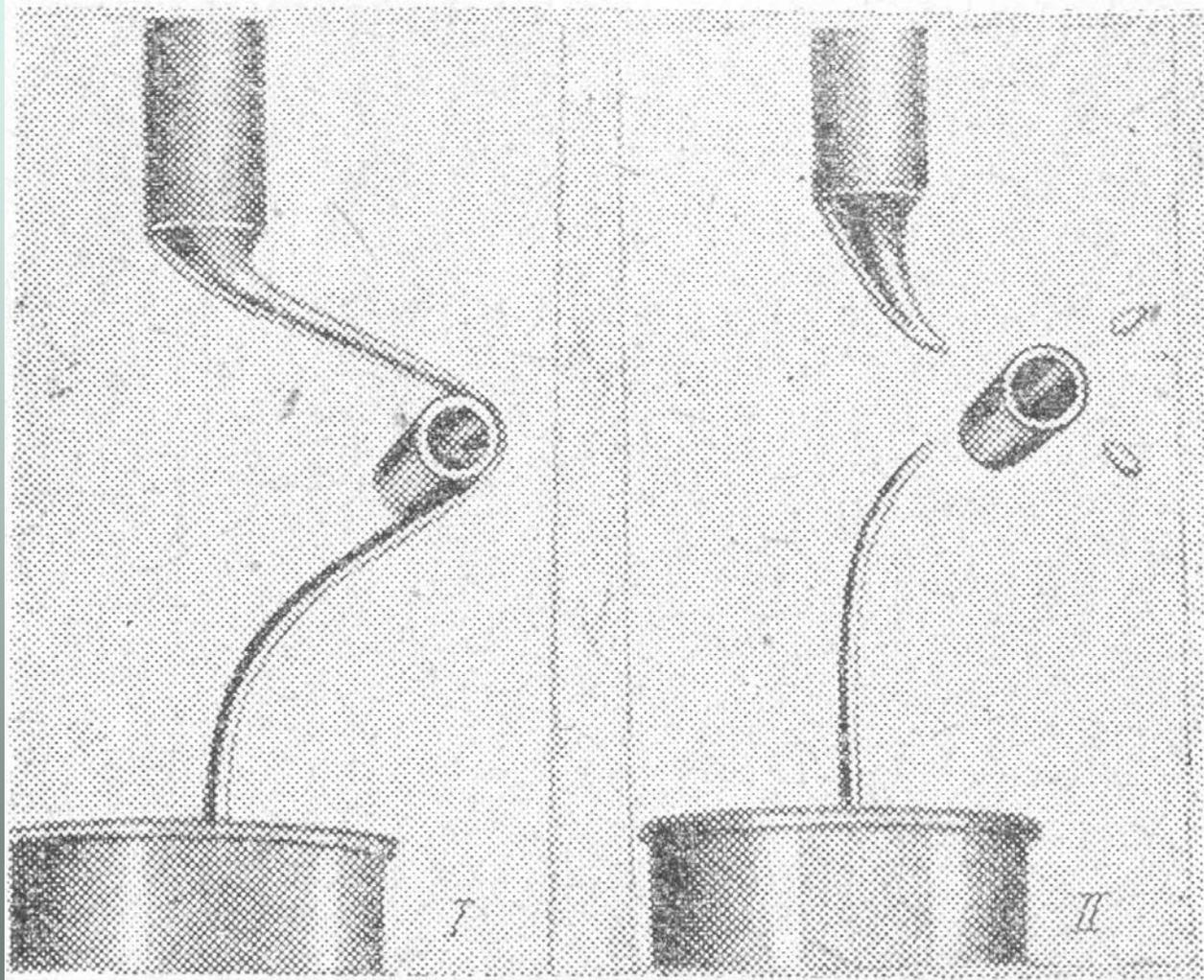
$$t_p = \frac{\eta}{G}$$

Время релаксации
напряжения

Твердоподобные и жидкоподобные тела

t воздействия $>$ t релаксации –
жидкоподобное

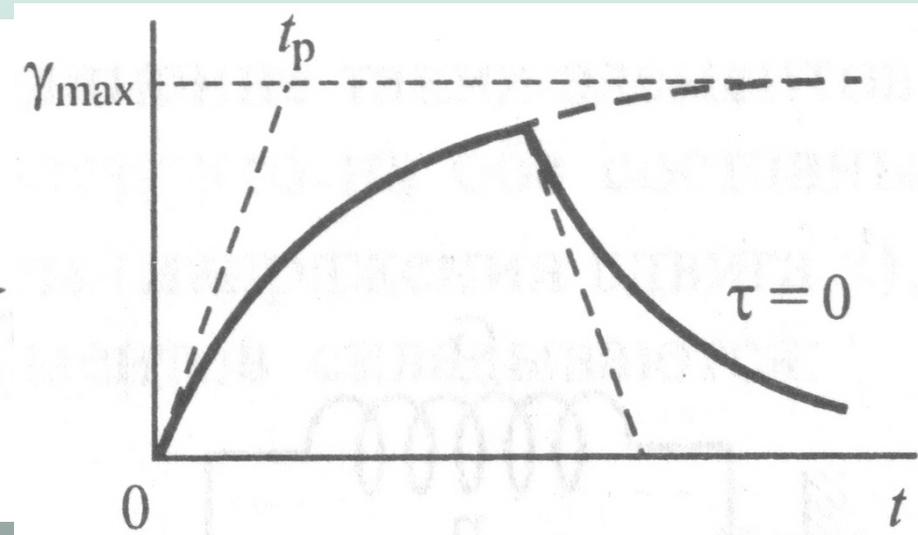
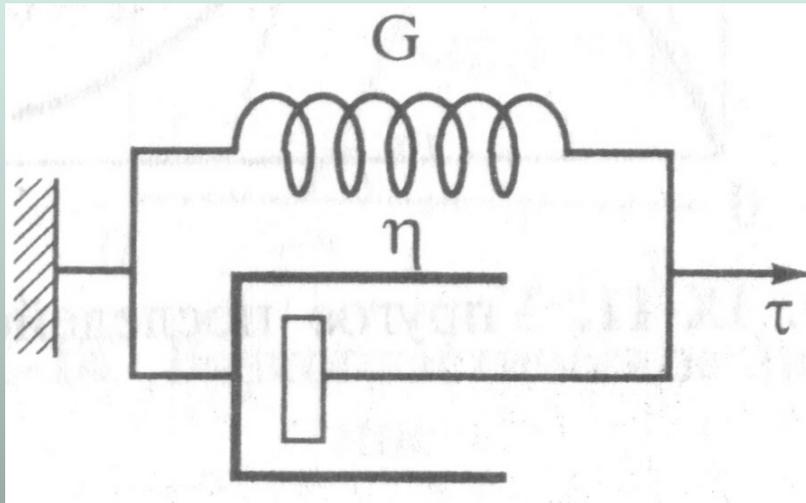
t воздействия $<$ t релаксации
– твердоподобное



Объекты механохимии

- Твердые тела
Металлические, ионные, ковалентные, молекулярные, полимеры
- Жидкость (структурированные жидкости, гели, пасты)
- Жидкость + Жидкость, Твердое + газ Твердое + жидкость, Жидкость + газ

Модель Кельвина эластичного тела



Упругое последствие в модели Кельвина

Время релаксации в модели Кельвина

$$\tau = \tau_G + \tau_\eta$$

$$\tau = \tau_0 = \text{const}$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau_\eta}{\eta} = \frac{\tau_0 - \tau_G}{\tau} = \frac{\tau_0 - G\gamma}{\eta}$$

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{t_p}} \right)$$

$$\gamma = \gamma_0 \cdot e^{-\frac{t}{t_p}}, \quad t_p = \frac{\eta}{G}$$

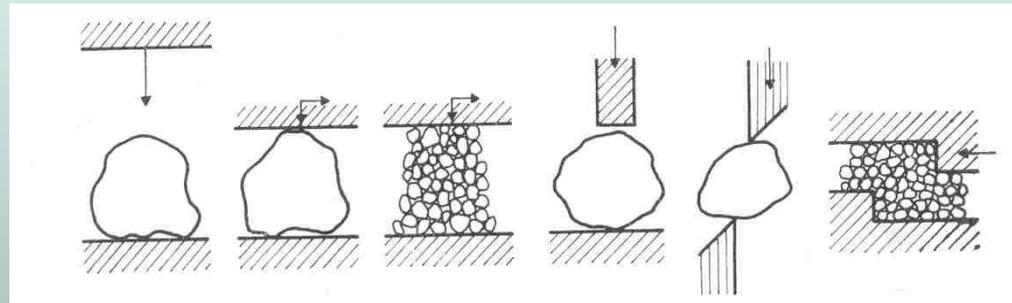
Время релаксации
деформации

Способы подведения механической нагрузки и различные типы активаторов

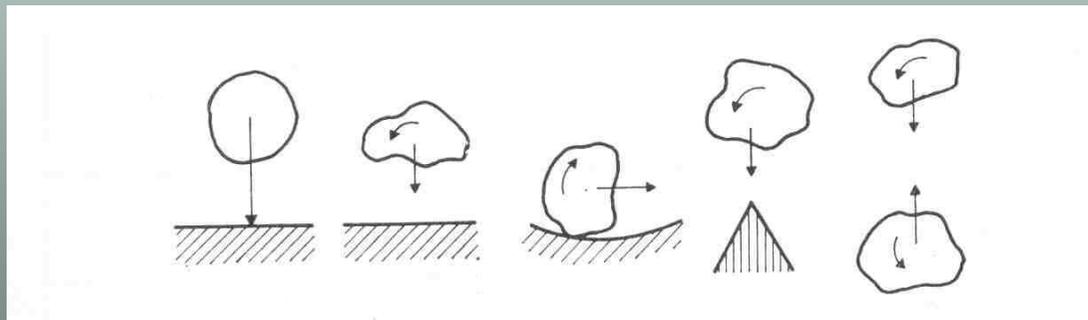
Стесненный и свободный удар
Воздействие через жидкость
Быстрое медленное воздействие

Стесненный и свободный удар (по Румпфу)

стесненный
удар, сдвиг
(активация)



свободный удар
(измельчение)



Передача механического
воздействия через жидкость

Munson Machinery Co., Inc **(USA)**

**Смесители и измельчители
для твердых материалов**

Смесители периодического действия

Сушка, охлаждение, увлажнение

смешивание

10 – 600 cu ft

0,25 – 15 cu ft



Rotary Batch Dryer 700-TH-20-SS



Rotary Mini Mixer MX 15

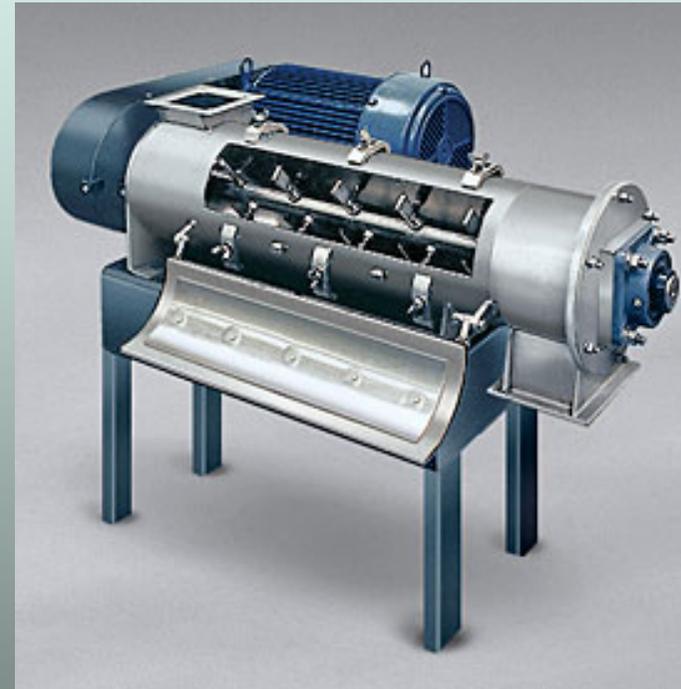
Непрерывные смесители

25 - 5000 cu ft в час

Гидросмеси, цементные растворы,
пасты, сухие материалы



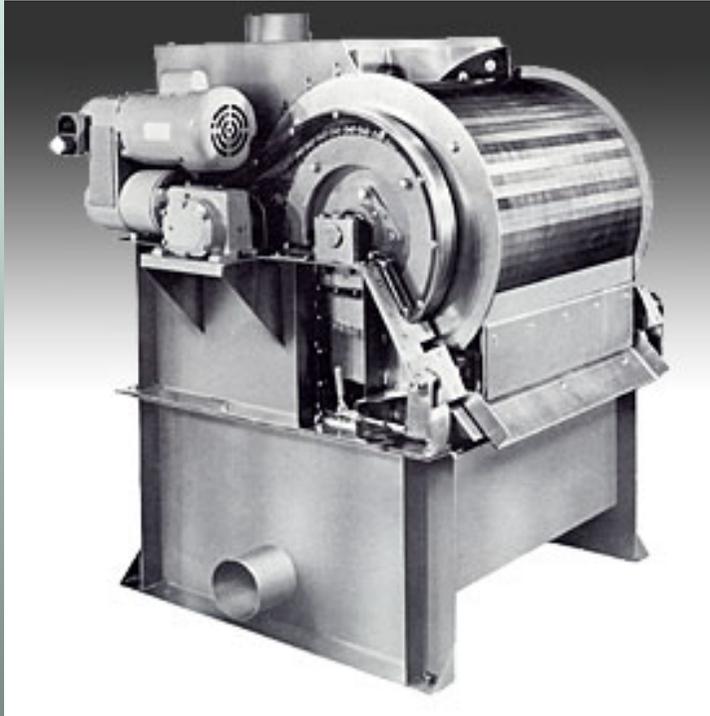
Rotary Continuous Mixer 16X4



High Intensity Continuous Blender

Сепараторы

- Для разделения суспензий



Rotary Drum Screen

Измельчители



- Shreds plastics and purgings, wood products, glass, aluminum, PET bottles and various industrial, medical and manufacturing waste products, reducing bulk volume up to 75%.

Positive self-cleaning shearing action assures no product binding or plugging

Handles the toughest materials with low RPM, high torque and little or no temperature rise

Измельчитель с ситовой классификацией Сито (от 0.79 до 38 мм)



- producing up to 1000 cu. ft. (28 cu. m) of sized product per hour
- Offered in industrial, abrasion resistant, stainless steel and food-grade construction, the cutter handles fiberglass insulation, potash, herbs and spices, flake materials, chalks, clays, coal, filter cake, sugar, wood chips, foods, foundry materials, grains, minerals, pharmaceuticals, pigments, powdered metals, medical waste, general chemical products and plastics, including scrap from thermoforming, molding and extrusion operations.

SCC Screen Classifying Cutter

Ножевые измельчители



SCC Mini Cutter - M6



KNIFE CUTTER

Тонкое и ультратонкое измельчение

Centrifugal Impact Mills



CIM 24 SS (Pin Mill)

- Fine grinding of friable materials (35 мкм)
- Coarse grinding friable materials
- Lump breaking
- Conditioning of cellulose fibers
- Wet or dry materials
- Tight particle size control

Молотковая мельница



- Для измельчения материала большого исходного размера (75 мм)
- Продукт – порошок одинакового заданного размера
- 20 – 50 – 200 меш
- (833 мкм – 250 мкм – 58 мкм)
- (300 mesh size = 1 inch/300 = 2.54 x 10000 micron/300 = 84.67 micron – 53 (bar width) = 58 mk)

Hammer Mill

The Frain Group (USA)

Валковые мельницы

Buhler-Maig Mill Roller (Mill) SDW800

Manufacturer: Buhler-Maig

Model: SDW800



Buhler-Maig Mill Roller (Mill)
REFINER

Manufacturer: Buhler-Maig

Model: REFINER



The Frain Group (USA)

Смесители паст

5D7419 - Werner & Pfleiderer
Werner & Pfleiderer Mixer Paste
Double Arm
Manufacturer: Werner & Pfleiderer
Model



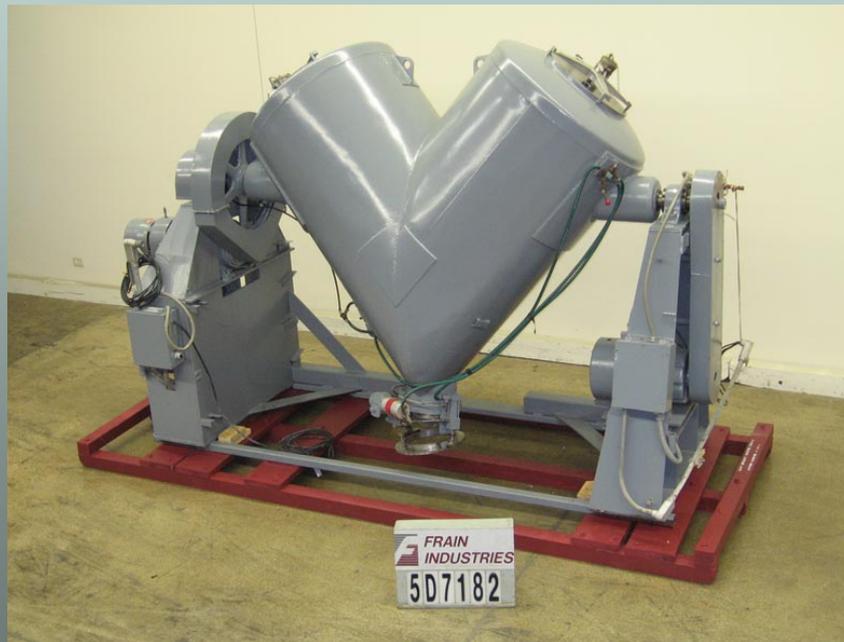
5E0515 - Oakes 14MC10
Oakes Mixer Paste Horizontal 14MC10
Manufacturer: Oakes
Model: 14MC10



The Frain Group (USA)

Смесители порошков

Patterson Kelley Mixer Powder
Twin Shell 30 CU FT
Manufacturer: Patterson Kelley
Model: 30 CU FT



Patterson Kelley Mixer Powder Double
Cone 3 CU FT
Manufacturer: Patterson Kelley
Model: 3 CU FT



The Frain Group (USA)

Смесители жидкостей

Arde Barinco Mixer Liquid
Disperser C530435RD45BLD
Manufacturer: Arde Barinco
Model: C530435RD45BLD



APV Crepaco Mixer Liquid
033 EXPRESS
Manufacturer: APV Crepaco
Model: 033 EXPRESS



Непрерывная роликовая мельница (50 – 100 кг/ч, мощность 30 кВт), про-во Китай



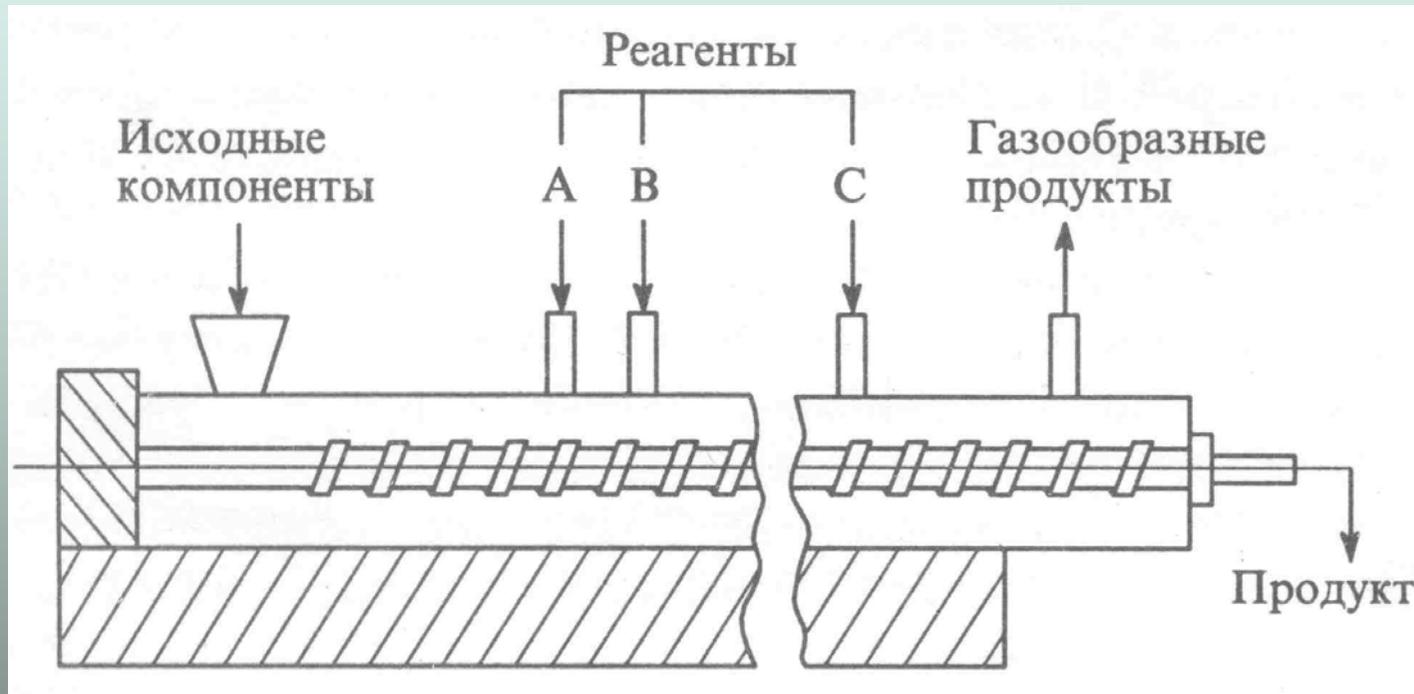
Grinding mill 1200 kg/h (Poland)



Производство пищевых продуктов



Сдвиг и перемешивание в экструдерах (акад. Н.С. Ениколопян)



- Модификация полисахаридов (мерсеризация целлюлозы, получение карбоксиметилцеллюлозы),
 - получение хитозана из хитина,
 - получение смешанных полимеров.

Экструдер



Физические процессы при механической обработке твердых тел

Деформация и
Разрушение

Повышение температуры и давления

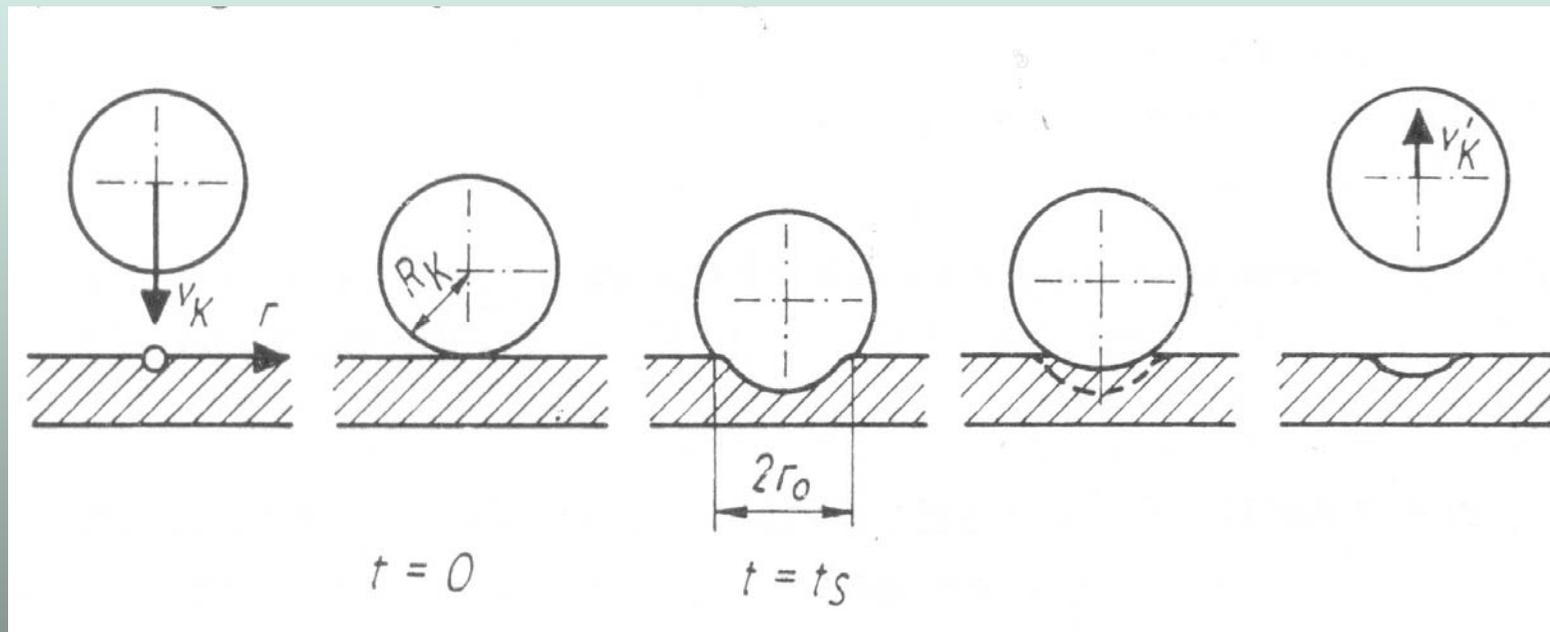
Электронные процессы

Массоперенос (перемешивание)

Физические процессы при механической обработке твердых тел.

- Локальное повышение температуры и давления .
Разогревание твердых тел.
- Упругая и пластическая деформация. (Изменение длин и углов связи, образование и аннигиляция дефектов)
- Разрушение (образование поверхности, оборванные связи)
- Массоперенос между твердыми телами, внедрение примесей, аморфизация.
- Статическая электризация, электростатические разряды.
- Эмиссия электронов, фотонов, компонентов решетки

Локальное повышение температуры и давления



Модель 'hot spot' Бовдена – Тэйбора (F. Bowden-D. Tabor 1954)

Локальное повышение температуры в приближении модели соударения Герца (1861)

Значения радиуса наибольшего вдавливания и времени удара при ударе стальным шариком 1 мм с различной скоростью (Spangenberg H. J. 1971)

Вещество	V, м/с	r_0 , см	t_s , сек
NaCl	2	$4,031 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
NaCl	40	$1,336 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Ni	40	$1,068 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$

Локальное повышение температуры

$$Q = E_m = \frac{m \cdot (v_{\downarrow}^2 - v_{\uparrow}^2)}{2}$$

$$\Delta V = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3$$

$$Q_V = \frac{E_m}{\Delta V \cdot t_s} = \frac{3 \cdot m \cdot (v_{\downarrow}^2 - v_{\uparrow}^2)}{4 \cdot \pi \cdot r_0^3 \cdot t_s}$$

Объем зоны удара

Энергия, выделенная
в зоне удара за время
соударения

При 40 м/с $\Delta T \sim 720$ К для NaCl и 475 К для Ni

Повышение температуры «hot spot» уравнение теплопроводности при включенном источнике

$$\frac{d^2(ru)}{dr^2} - q(ru) = -\frac{r \cdot Q_V}{K \cdot p}$$

$$u = \int_0^{\infty} e^{-P \cdot t} u(t) dt, \quad u = 0, t = 0$$

$$q = P / \kappa \quad \kappa = K / \rho \cdot c_p$$

- κ -коэффициент температуропроводности
- u – температура в точке r во время t
- K – теплопроводность
- ρ - плотность пластины
- c_p – удельная теплоемкость пластины

Дислокационные механизмы повышения температуры

$$\Delta T \approx \frac{b \cdot \sigma \cdot v}{2 \cdot \pi \cdot K} \cdot n \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot \Lambda}{\lambda} \right)^{1/2}$$

$$\Lambda = \frac{2 \cdot \chi}{v}$$

b – вектор Бюргерса

χ - коэффициент
температуропроводности

λ - среднее расстояние между
дислокациями

v - скорость движения
дислокаций

n – число дислокаций

K – коэффициент
теплопроводности

Eshelby J.D., Pratt P.T. // Acta Metallurg. V. 4. P. 560. (1965)

Локальное повышение давления

Вещество	PbO	MnF ₂	PbO ₂	Sb ₂ O ₃	SiO ₂	BeF ₂	B ₂ O ₃	BaSO ₄
P, 10 ⁻⁸ Па	5,5	9,5	10,0	10,0	13,5	15,5	18,5	30,0

Оценка максимального давления $P \sim 15 \cdot 10^8$ Па (15 кбар)

$P=P_0(1-x^2/r_0^2)$ – распределение давления по зоне удара r_0 .

Dachil F., Roy R. // Nature. 1960. - V. 186. – № 34. - P. 71.

Дислокационные механизмы повышения температуры

$$\Delta T \approx \frac{b \cdot \sigma \cdot v}{2 \cdot \pi \cdot K} \cdot n \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot \Lambda}{\lambda} \right)^{1/2}$$

$$\Lambda = \frac{2 \cdot \chi}{v}$$

b – вектор Бюргерса

χ - коэффициент
температуропроводности

λ -среднее расстояние между
дислокациями

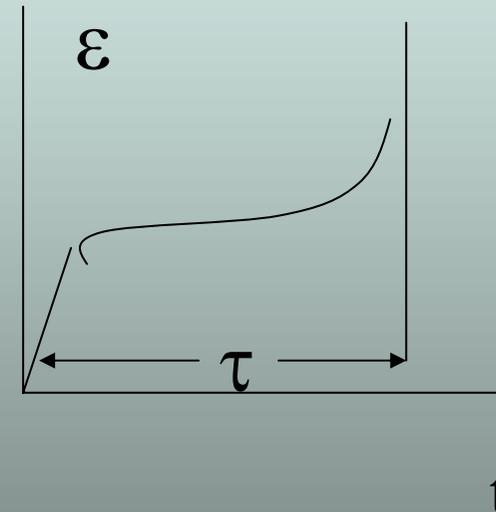
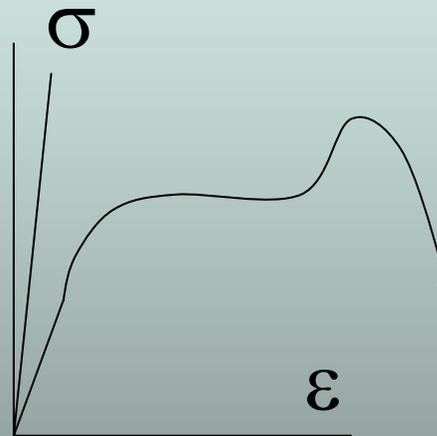
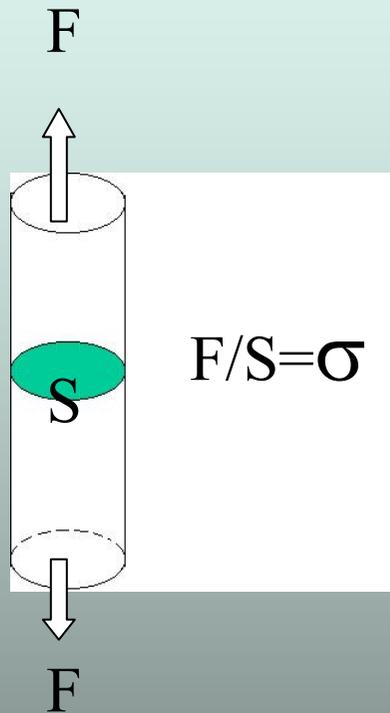
v - скорость движения
дислокаций

n – число дислокаций

K – коэффициент
теплопроводности

Eshelby J.D., Pratt P.T.//Acta Metallurg. V. 4. P. 560. (1965)

Одноосная деформация



1. $d\sigma/dt = \text{const}$

2. $d\epsilon/dt = \text{const}$

3. $\sigma, T = \text{const}$,

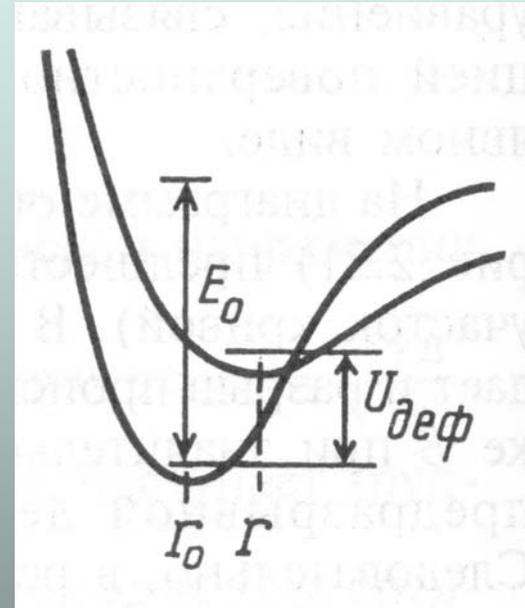
$\tau = \tau(\sigma, T)$ — характеризует прочность материала

Уравнение Журкова

$$U_{def.} = \int_{r_0}^r f(r) dr$$

$$E = E_0 - U_{def.}$$

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E - U_{def.}}{kT}\right)$$



$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \cdot \sigma}{kT}\right)$$

Уравнение Журкова

Прикладная механохимия

Применение механохимии

- Получение химических веществ
- Фармацевтика.
- Косметика
- Пищевые добавки
- Корма для животных.
- Пигменты.
- Пестициды
- Строительная индустрия.
- Получение новых сплавов FeGe, AgCu

Механохимия растительного сырья

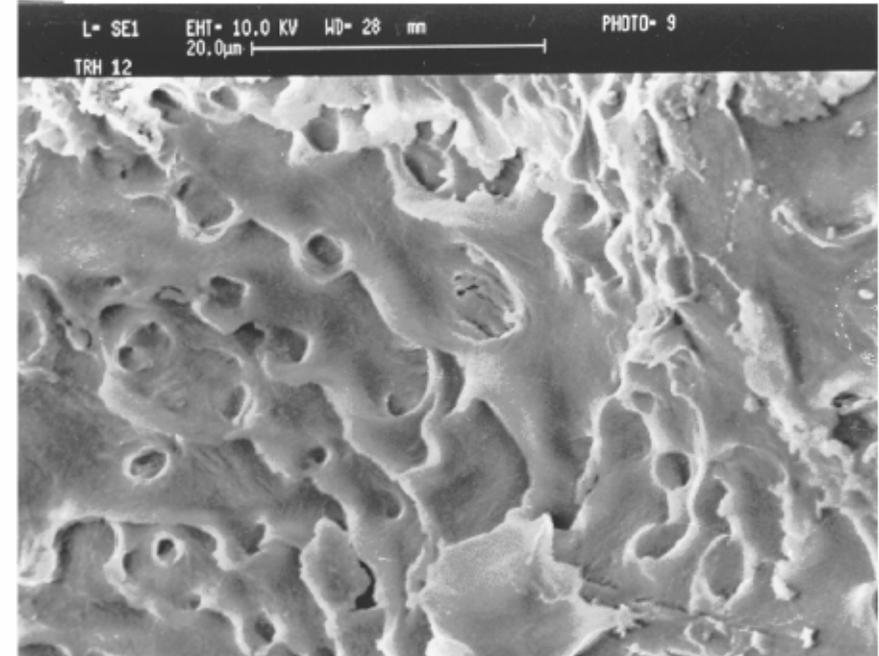
Рисовая шелуха

- Тампонирующие материалы для увеличения нефтеотдачи, проведения ремонтных работ и ограничения притока воды в нефтяные скважины
- Содержит антиоксиданты
- Используется для получения биопластиков, MDF материалов, панелей

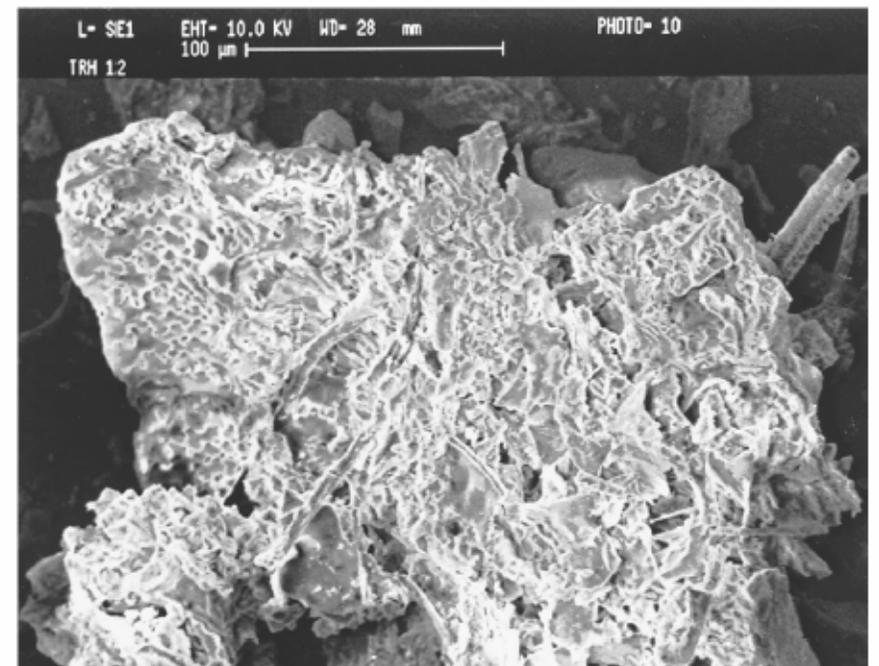
Scanning electron micrographs of rice husk [bars: (a) 20mm, (b) 100 mm]

cellulose	35.5
hemicellulose	22.3
lignin	13.6
silica	16.1
solubles	3.3
moisture	9.1
loss	—
total	99.9

(a)



(b)



Получение новых материалов для нефтедобычи

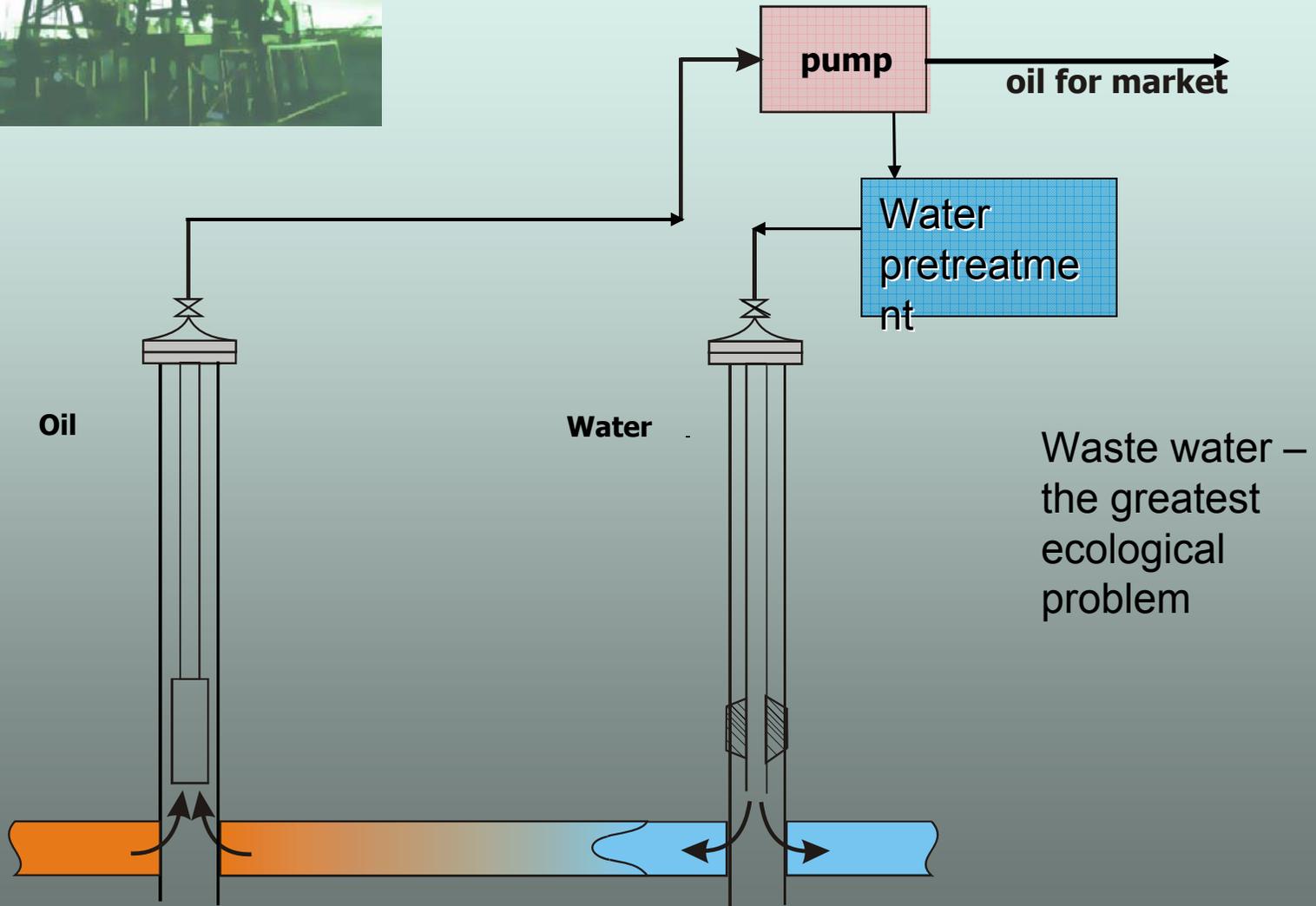
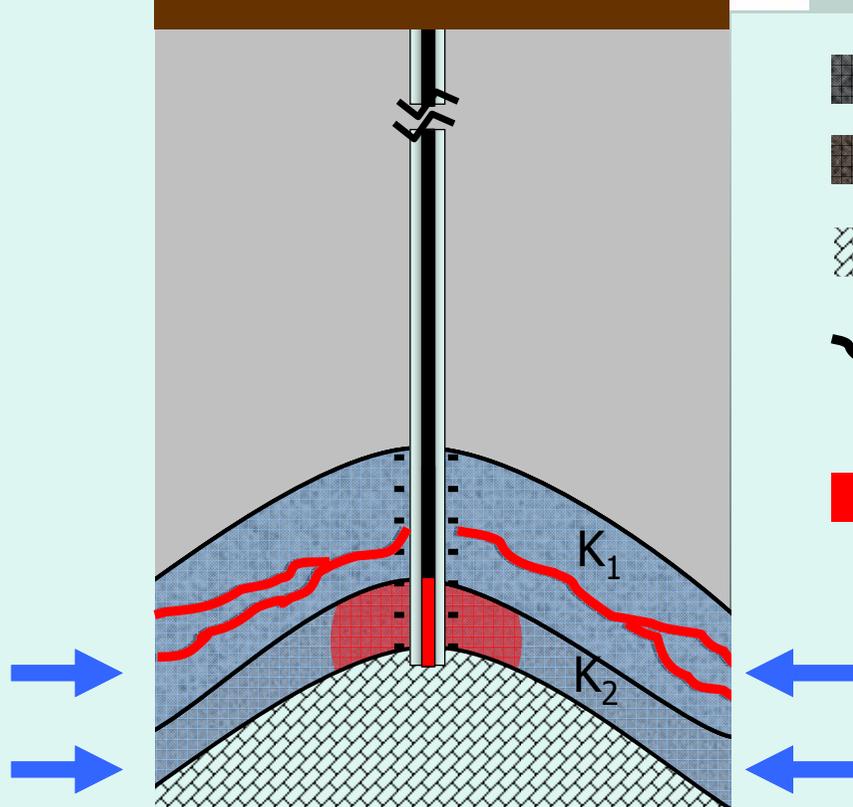


Иллюстрация возможности применения тампонирующих материалов для ограничения водопритока



K_1 нефтенасыщенные интервалы



K_2 различной проницаемости $K_2 > K_1$



непроницаемый интервал



Изолированные сверхпроницаемые каналы

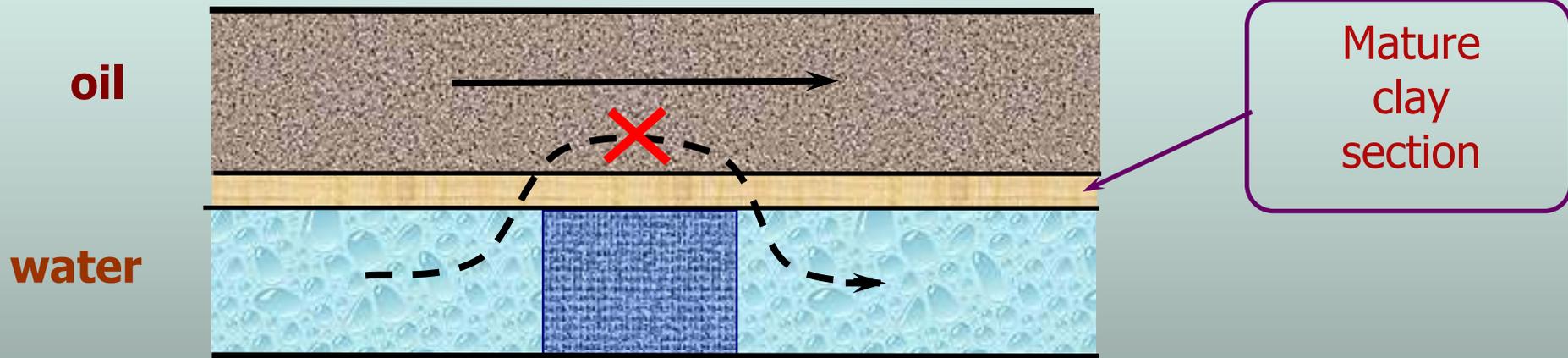


участок изолированный тампонирующим материалом

Условия для эффективной изоляции

ВОДЫ

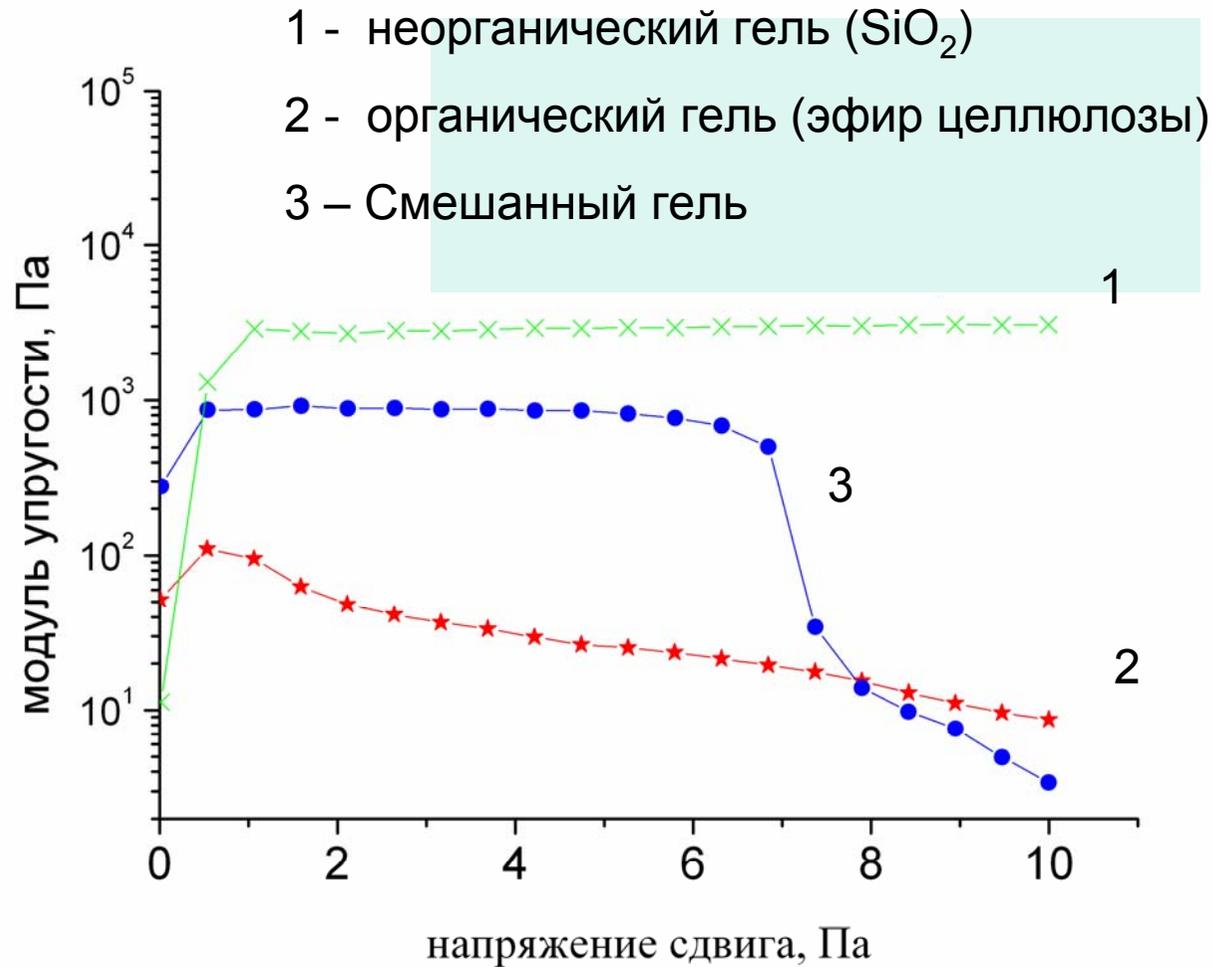
1. Hydrodynamic connection is absent



2. Low thickness of water-bearing horizon



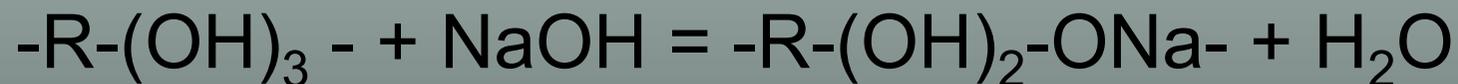
Модуль упругости модельного смешанного органо – неорганического тампонирующего материала



Рисовая шелуха

- Биогенный кремнезем – аморфный SiO_2
 - 17 – 22 %
 - Целлюлоза – 34 %

1. Совмещение растворения SiO_2 и реакции мерсеризации целлюлозы:

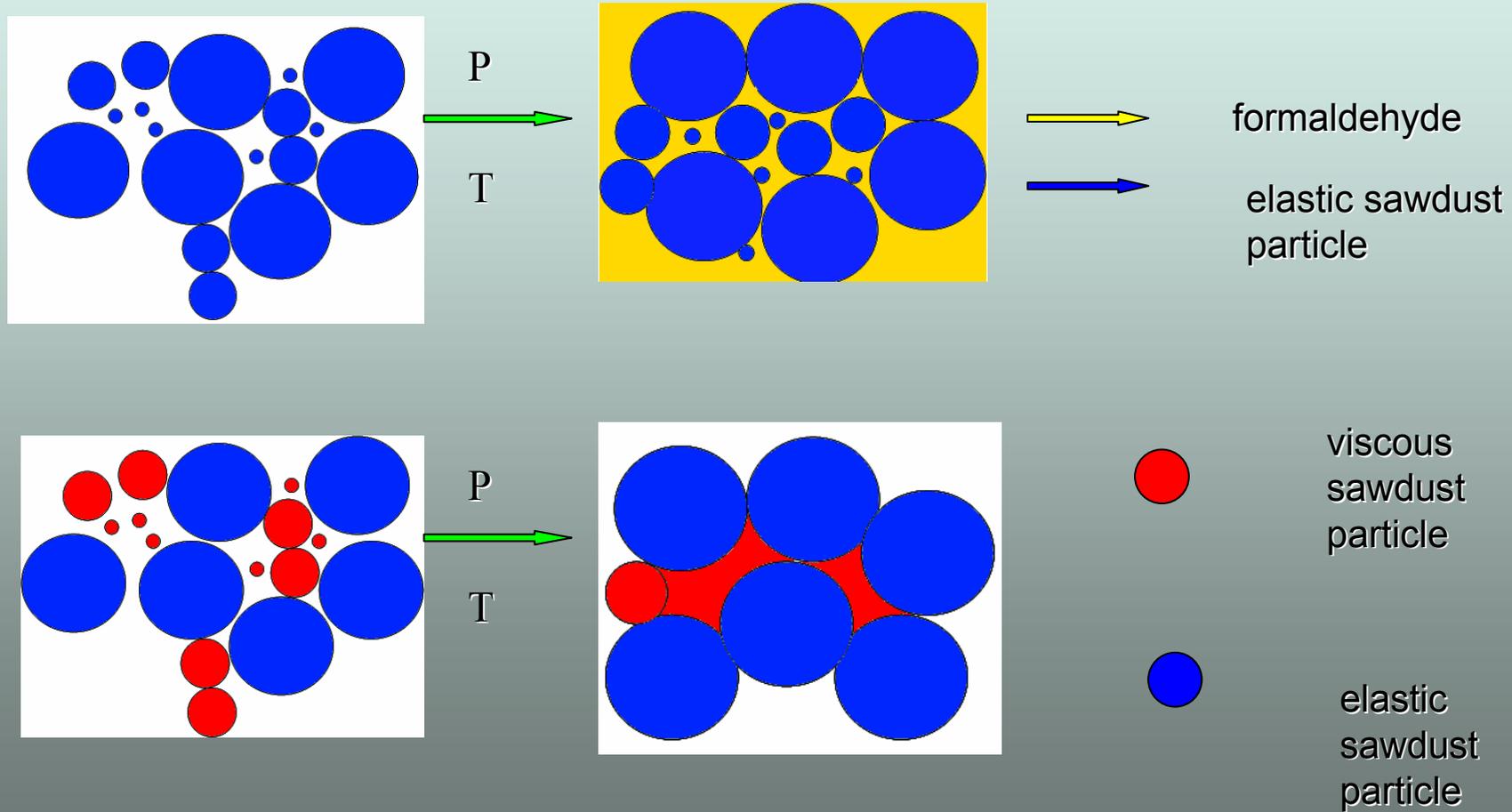


2. Получение Na-КМЦ

Производство бипластиков, wood plastics, MDF- materials

“Green panel”

Boards with and w/o binder



Свойства панелей

Properties	Our board*	Standard board *
Bonding strength	0.76 MPa	0.55 MPa
Static-bend intensity	25.5 (60) MPa	23 MPa
Modulus of elasticity	3.2 GPa	2.7 GPa
Absorbent thickness expansion	16.4%	30%
density	1.4 g/mL	~0.880 g/mL
Formaldehyde content	0.0	10 mg/100g

*These measurements were carried out in Institute of Mining Engineering SB RAS

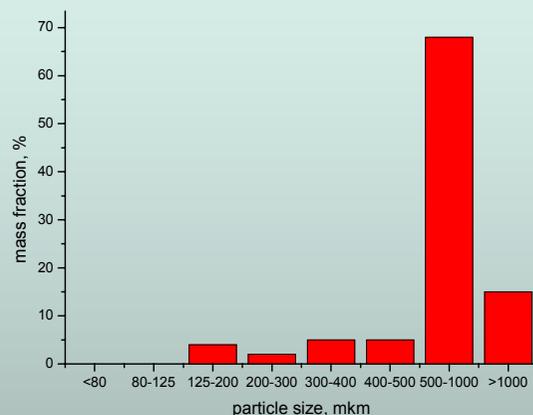




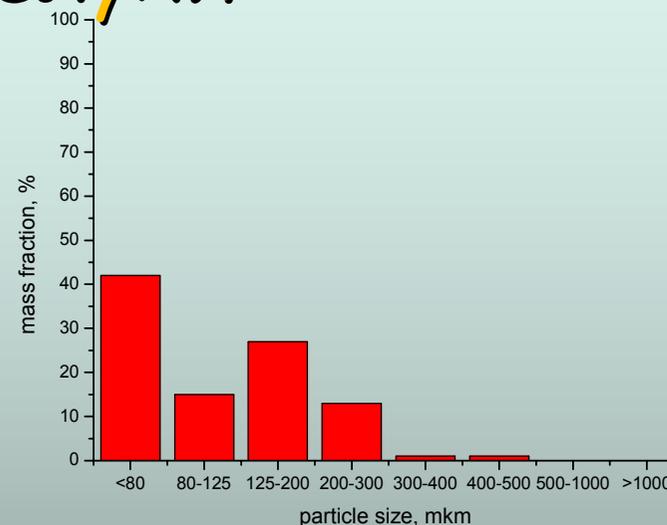
Измельчение - начало
химических твердофазных
реакций

Обычное и «умное» измельчение рисовой шелухи

i



v

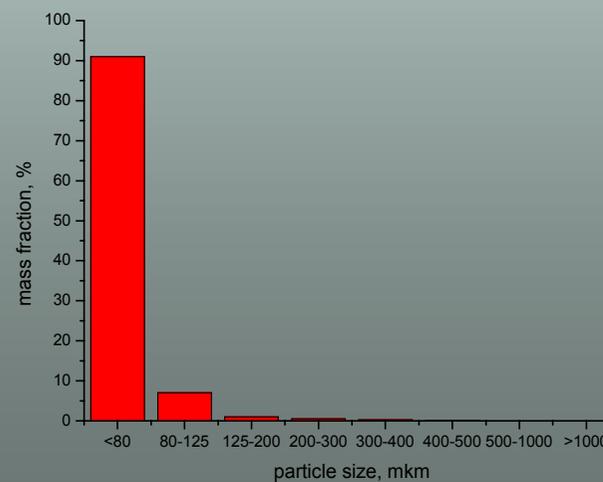


i - initial rice husk

v - vulgar grinding

s - smart grinding

s

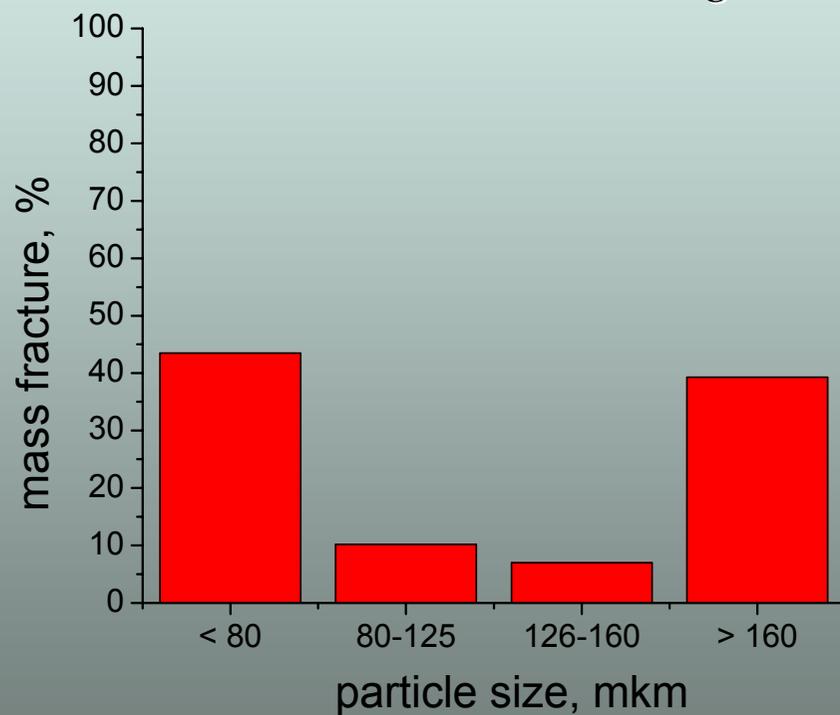


Обычное и «умное» измельчение соломы

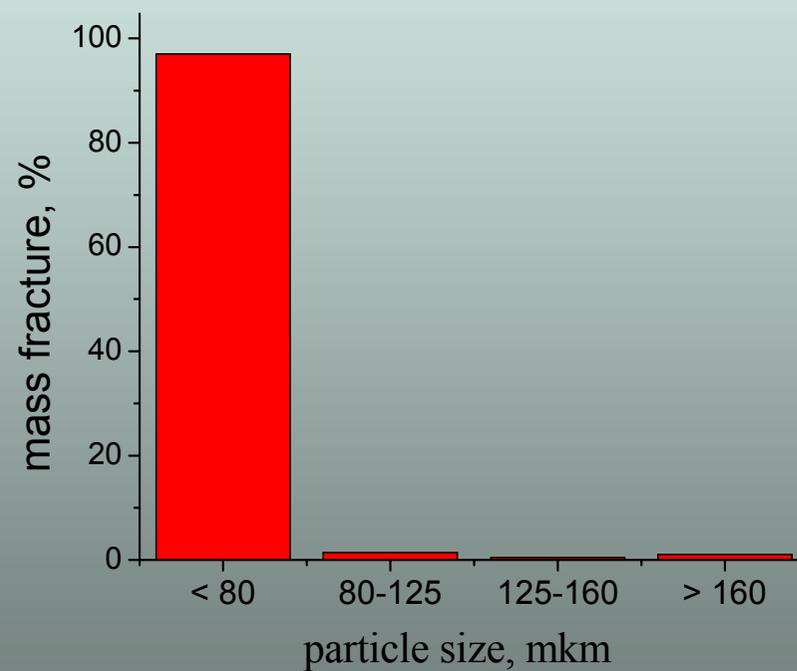
i - initial wheat straw - 3 – 5 mm

v - vulgar grinding

s – smart grinding

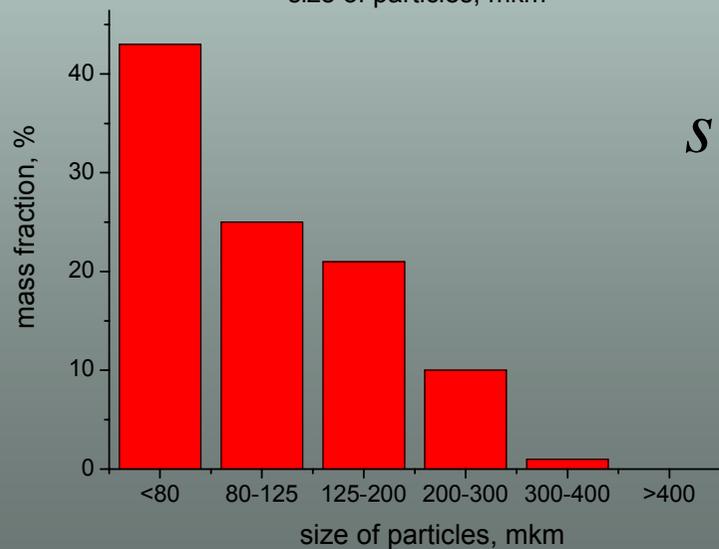
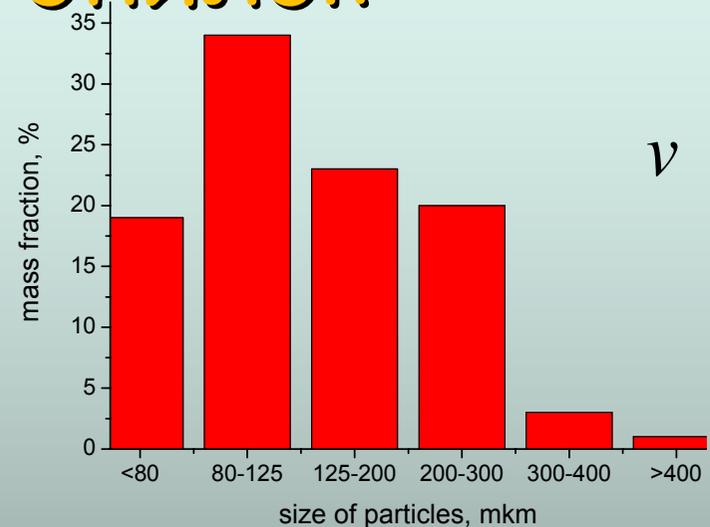
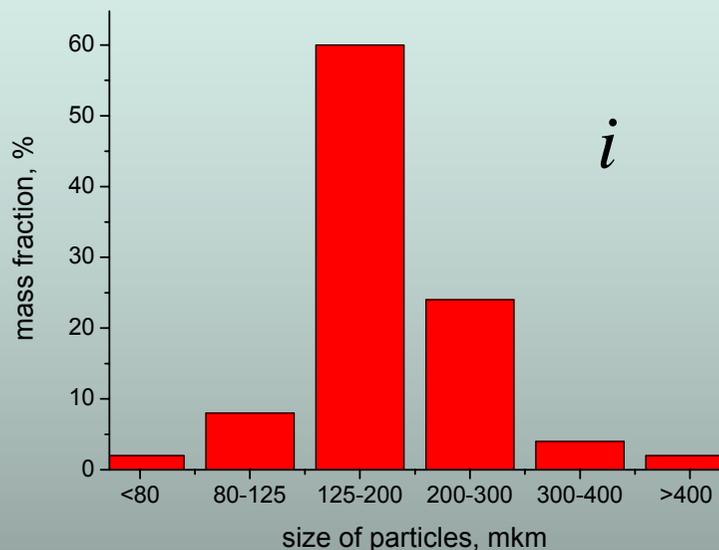


v



s

Обычное и «умное» измельчение древесных опилок

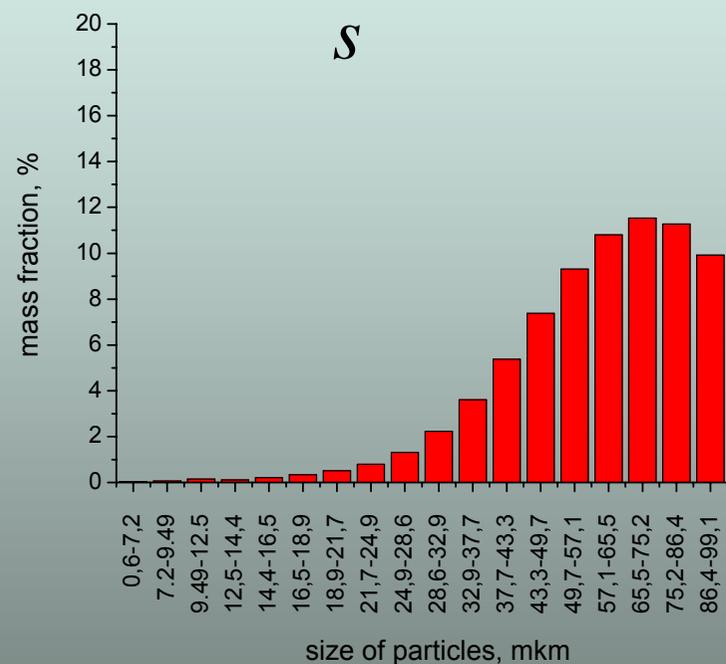
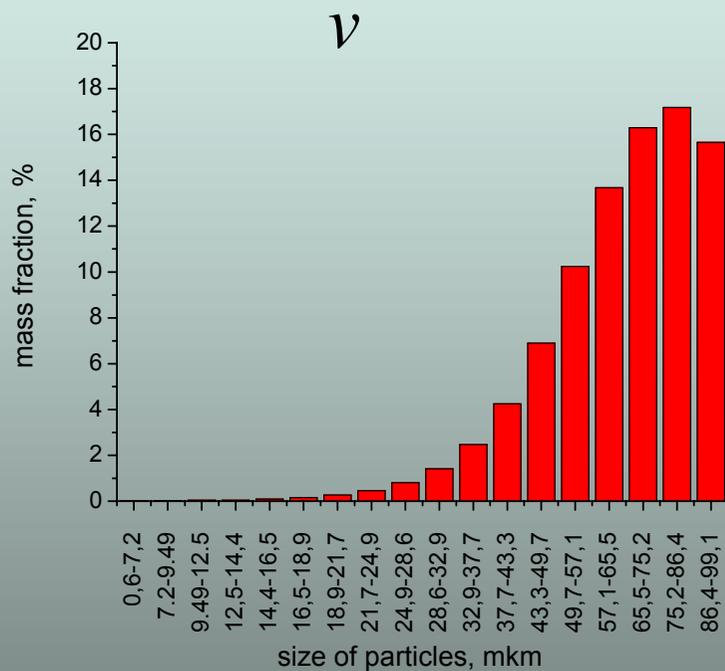


i – initial wood sawdust

v – vulgar grinding

S – smart grinding

Распределение по размером частиц меньше 80 микрон



$r < 20 \mu\text{m} - 0,6 \%$
 $r < 50 \mu\text{m} - 11\%$

$r < 20 \mu\text{m} - 1,8 \%$
 $r < 50 \mu\text{m} - 48 \%$

Получение биоэтанола из растительного сырья

Raw Materials containing carbohydrates

Food and **Wood**

- Renewable resources

Raw materials for Bio ethanol PRODUCTION

Food

- Fruit
- Root crop or vegetable
- Corn (wheat, maize, rice and so on)
- Sugarcane

Starch and
saccharides

Raw materials for Bio ethanol PRODUCTION

Wood

- Maize Straw,
- Wheat Straw and other agriculture waste (palm oil waste)
- Plants with large amount of sugar (bagasse)

Lignocellulose



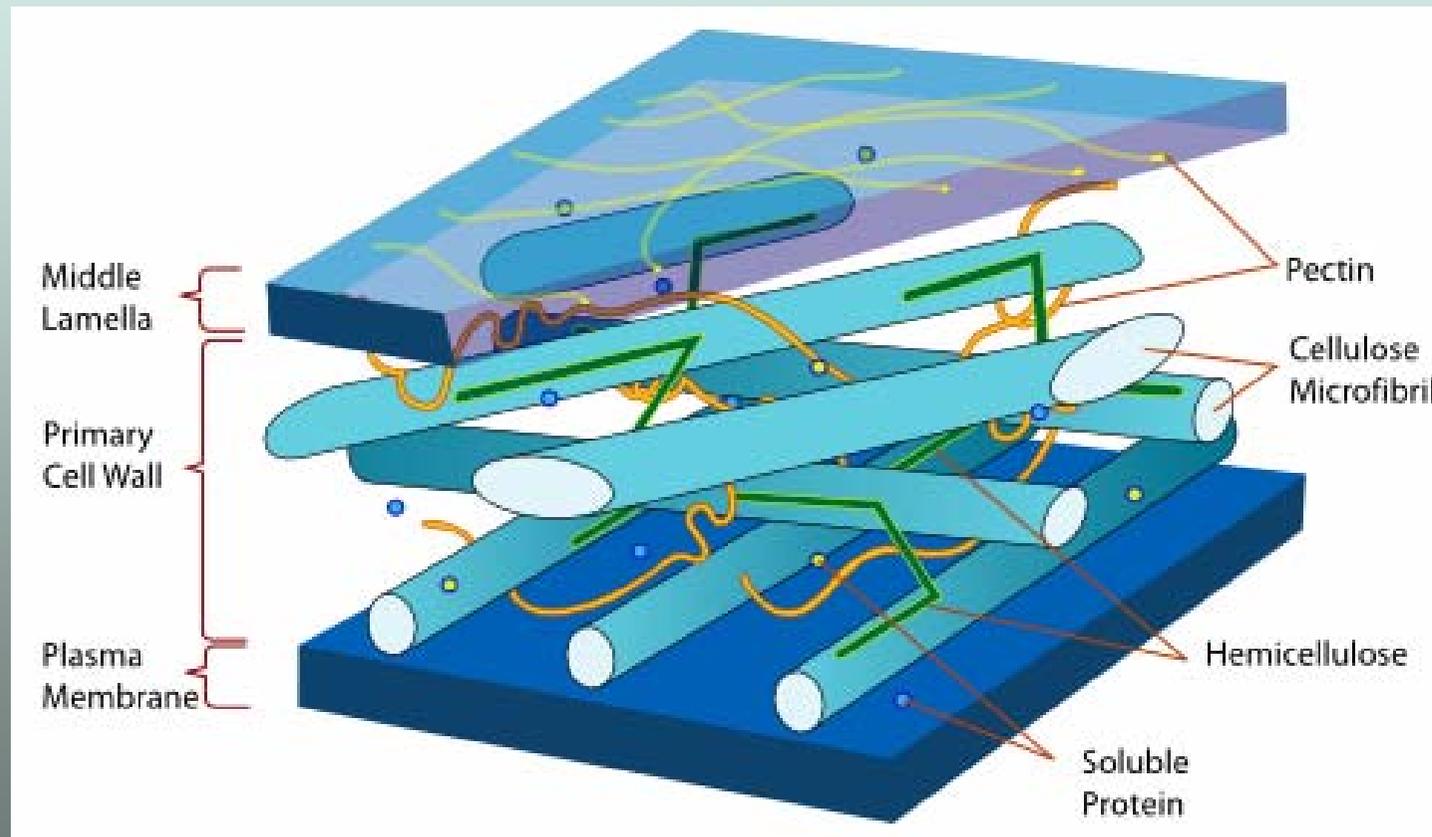
Sime Darby
Plantations

- Plantation and Oil Mill Advisory Services
- Plantations and Oil Mill Management Services
- Laboratory Services For Fertilisers/ Soil/ Foliar/ Effluent/ Latex and Palm Oil Analysis
- Estate Computerisation System
- Project Assessment and Evaluation
- Crop Protection Services
- Quality Management / ISO 9001/ ISO 14001/HACCP
- Contract Research
- Technical Training

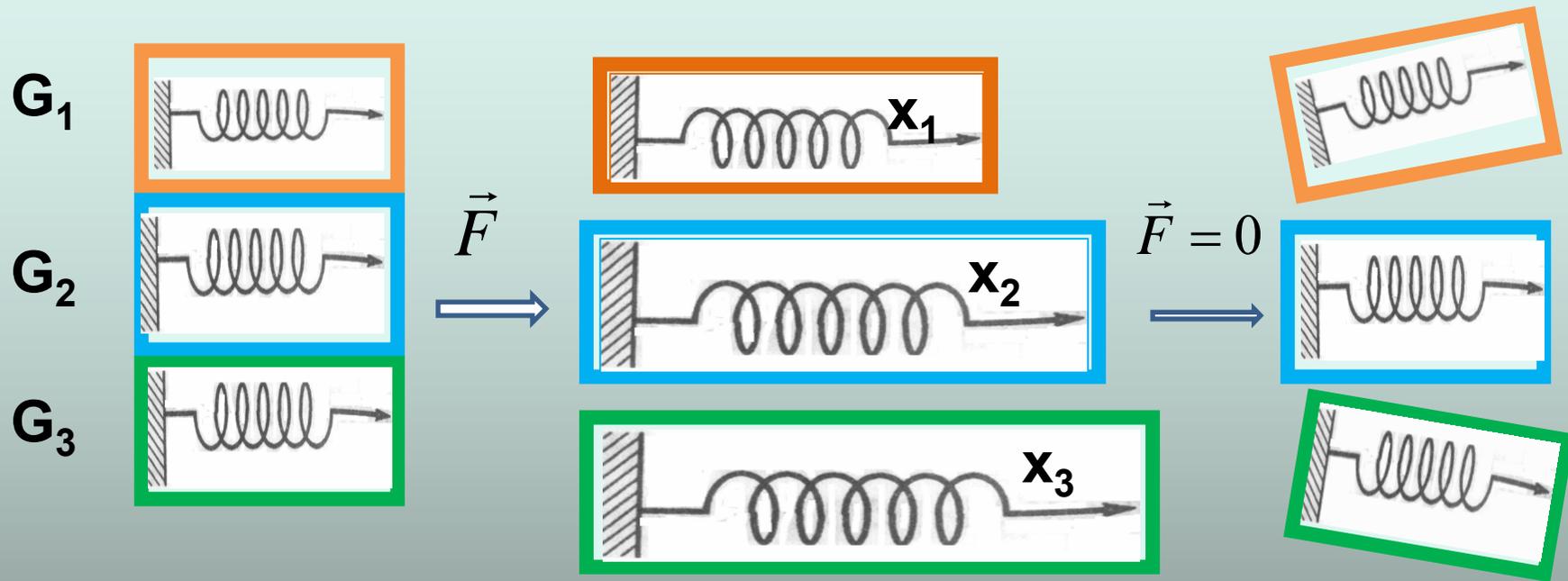
Отходы масличной пальмы 10 000 000 тонн в год



Lignocellulose and Structure of plant cell wall

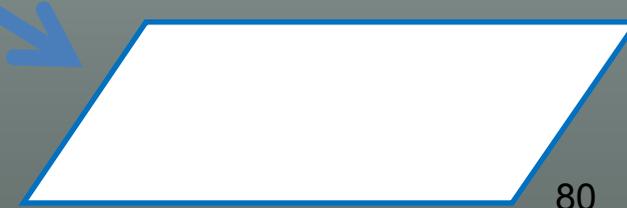
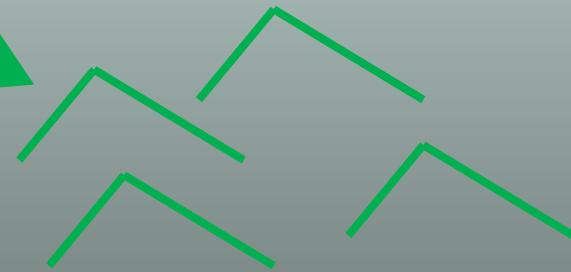
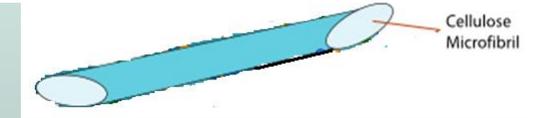
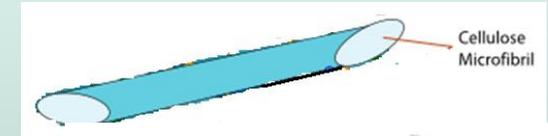
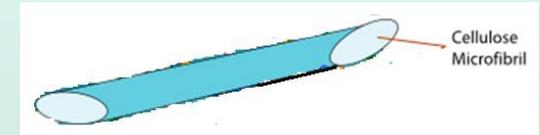
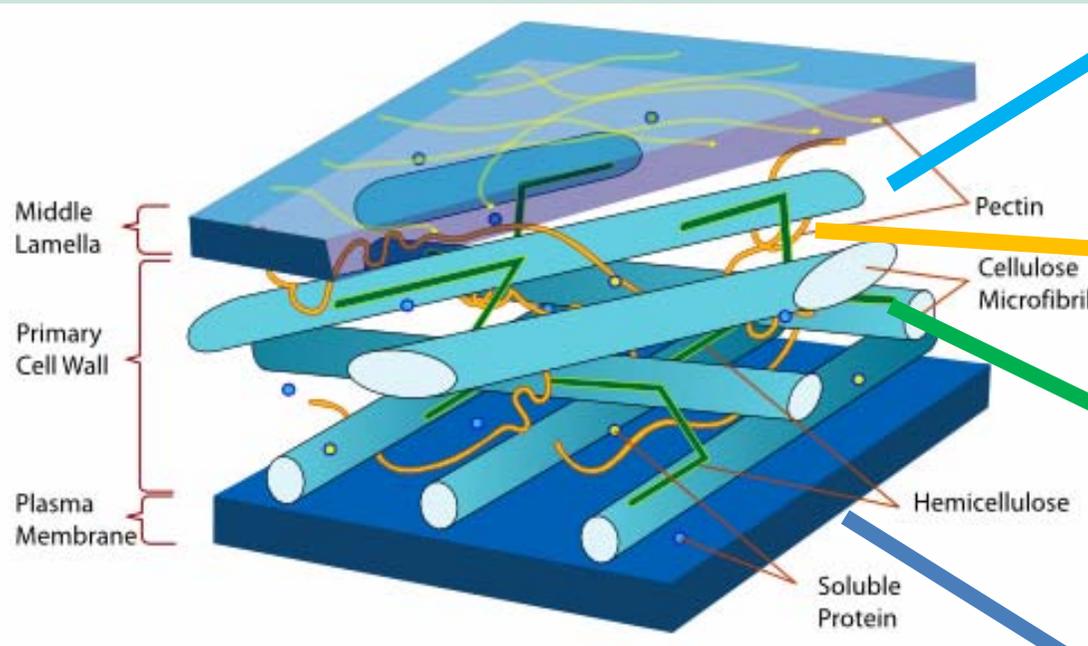


Fragmentation

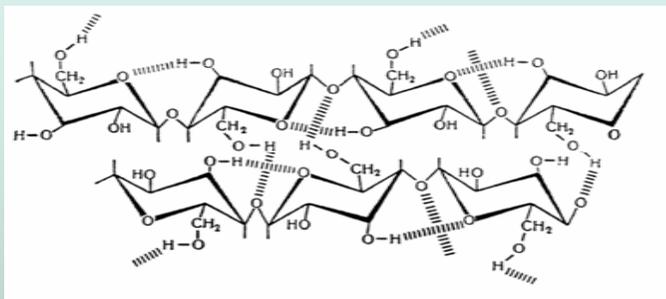


$$\vec{F} = G \cdot \vec{x}$$

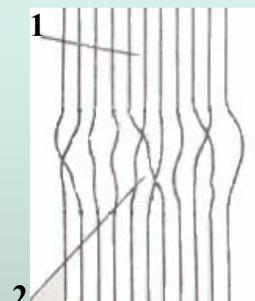
Fragmentation



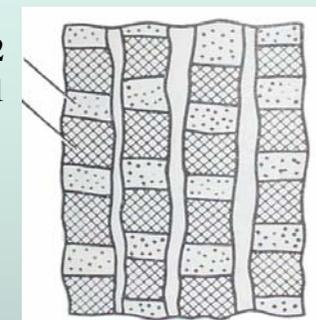
Надмолекулярная структура целлюлозы



Межмолекулярные взаимодействия

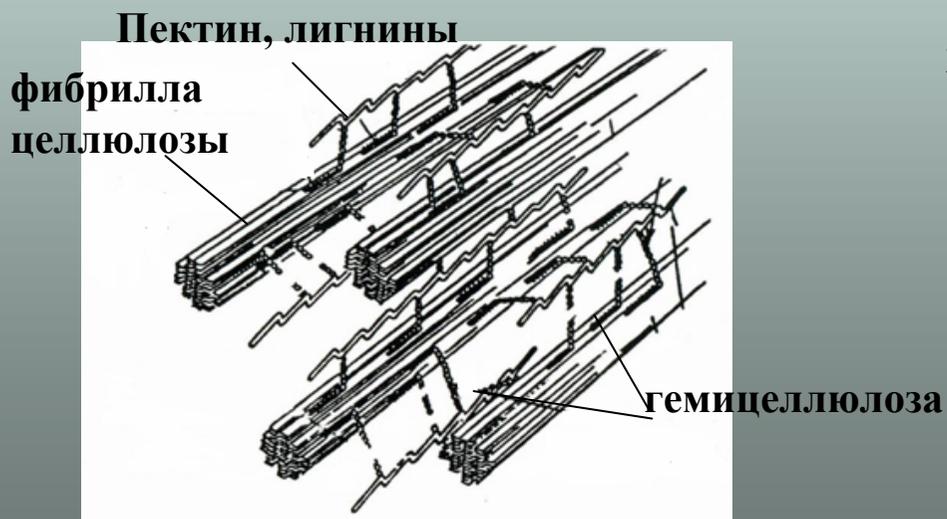


фибрилла



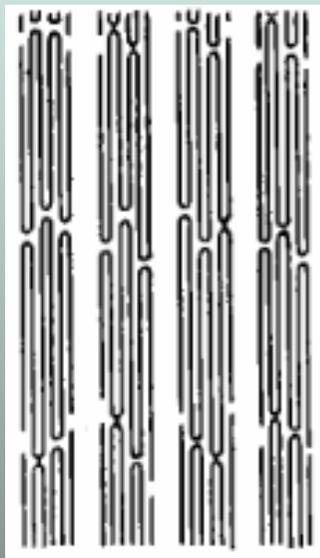
микрофибрилла

1. Кристаллические участки
2. Аморфные участки

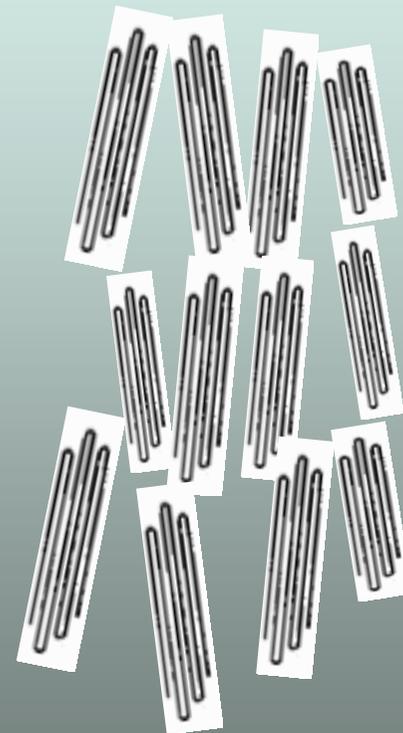


Строение клеточной стенки

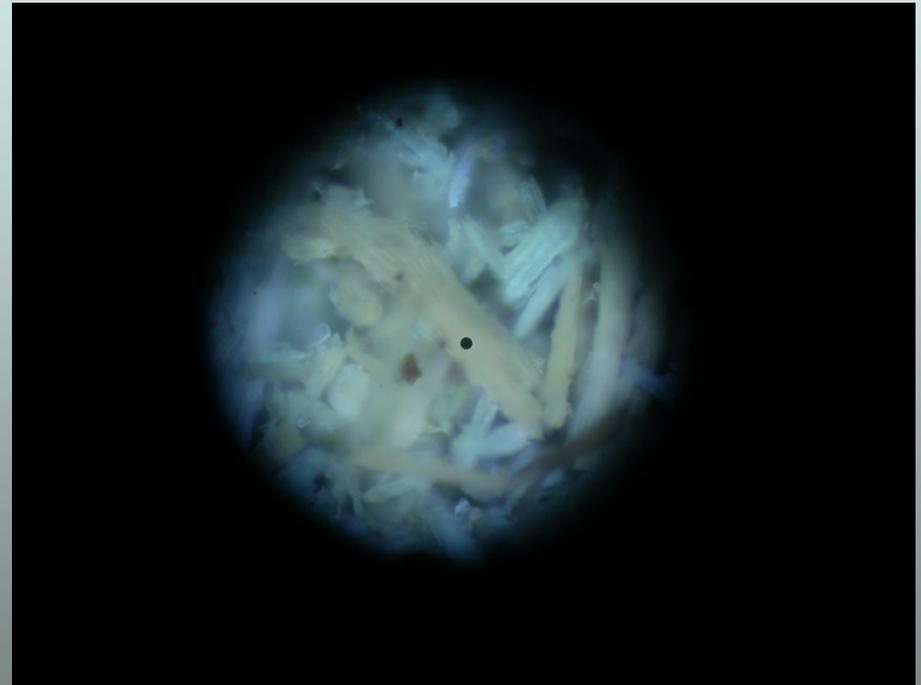
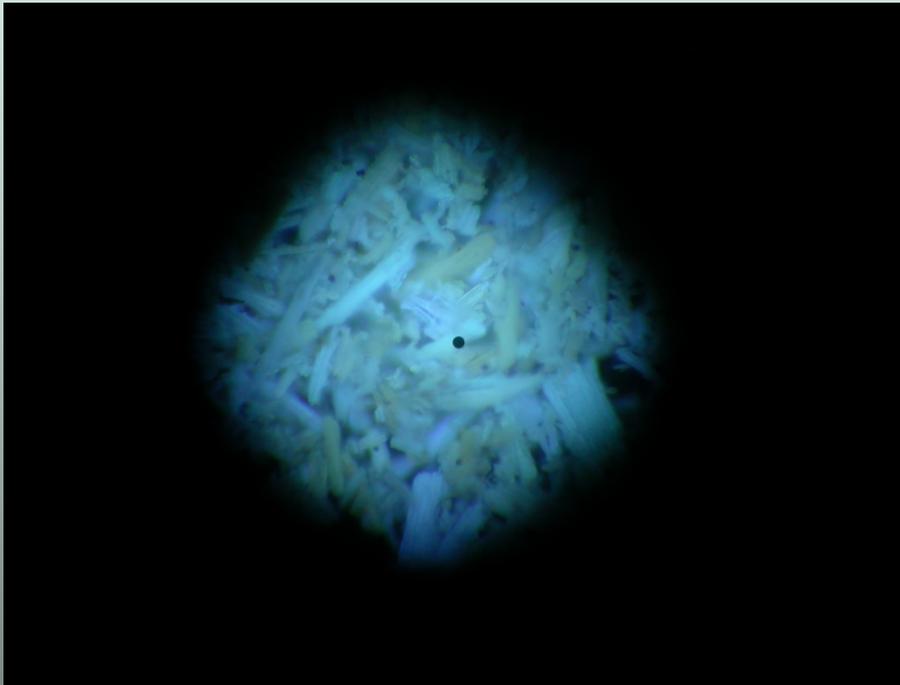
Distortion and amorphization of cellulose



mechanical
→
treatment



Examples of Fragmentation of EFB 4



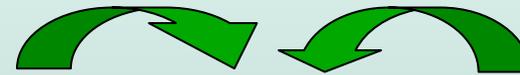
Извлечение БАВ из растительных веществ

Cellular materials.

Traditional extraction technology



Raw Plant materials



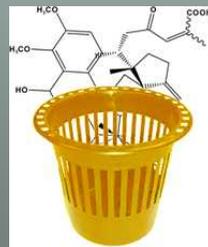
Solvents



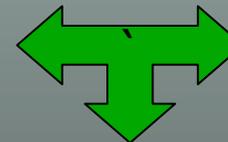
BACs and Ballast Compounds



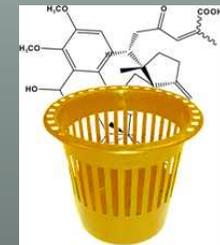
Purification



Ballast Compounds



Ballast Compounds



Alkaloids, acids, glycosides, phytosterols ...

Извлечение биологически активных веществ из растительного сырья

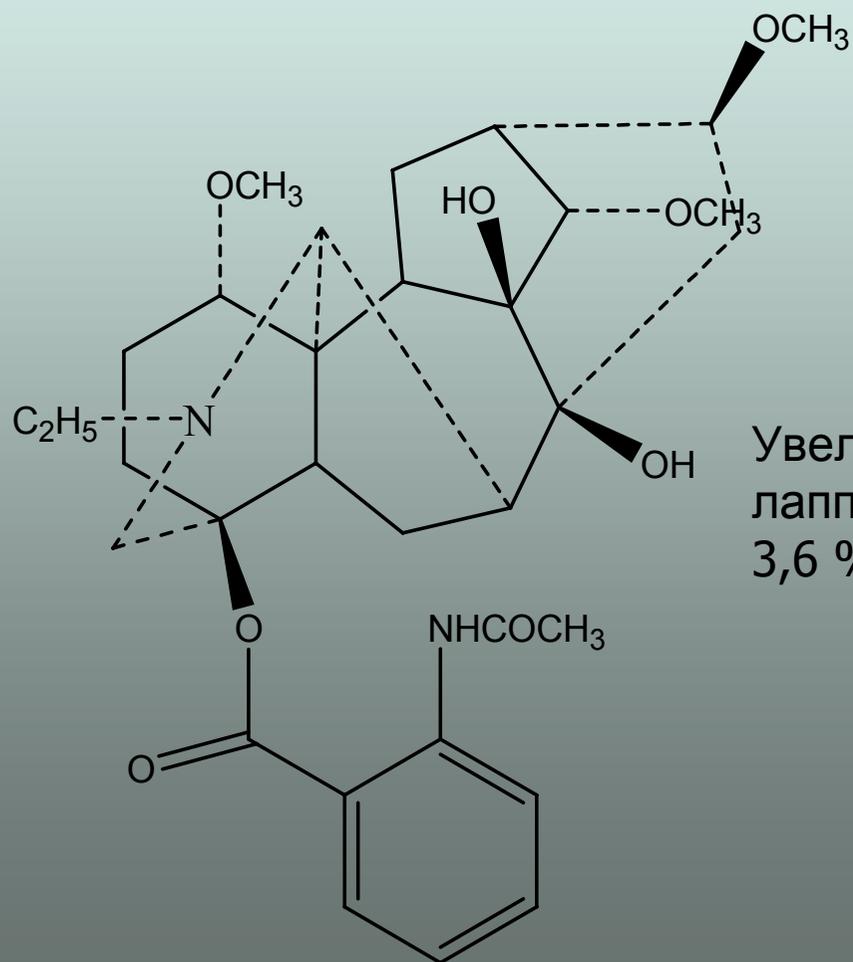


Eurycoma longifolia
"Tongkat Ali"



Aconitum septentrionale Koelle
Борец северный Семейство
Лютиковые (Ranunculaceae)

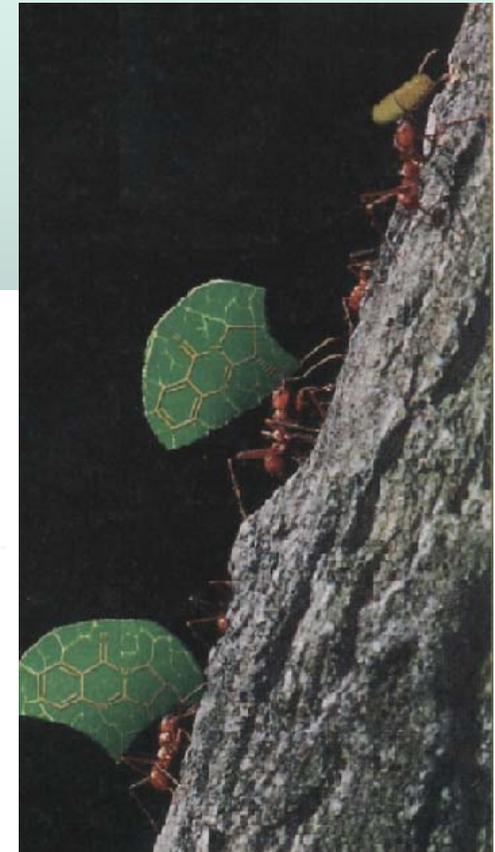
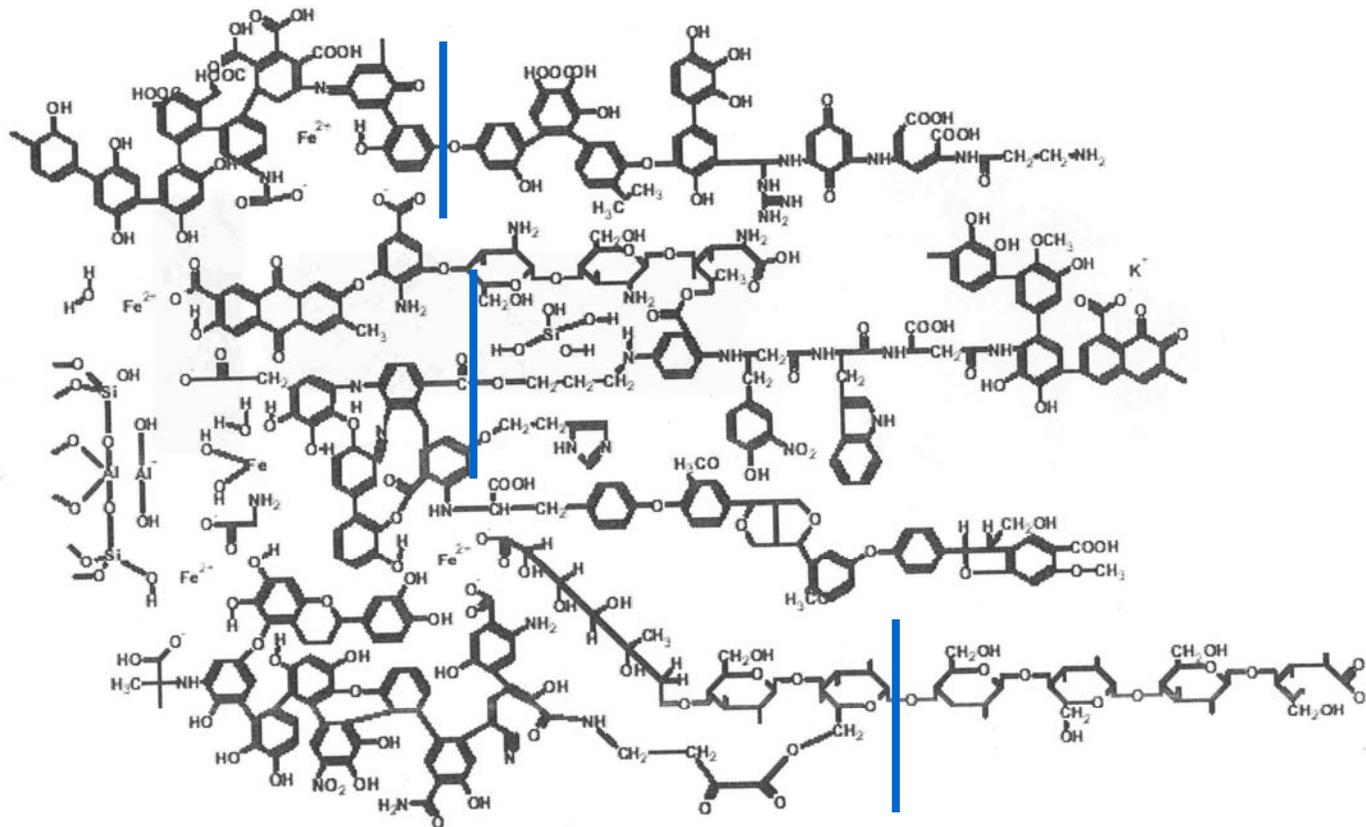
Лаппаконитин - антиритмический сердечный препарат



Увеличение извлечения
лаппаконитина с 0,3 до
3,6 %

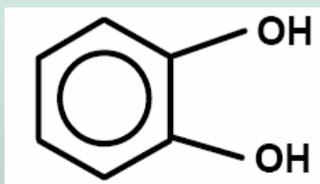
Mechanochemical "stripping" of humic substances

- Humic substance – one of the most complex molecules in nature – universal ecology factor

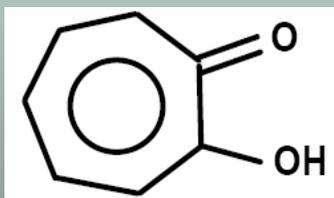
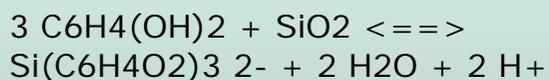


Humin - silica interaction as the base factor of remediation of environment

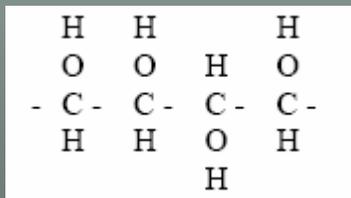
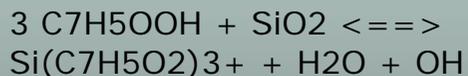
Chelate-based dissolution. A number of organic ligands form extremely stable complexes ("chelates") with Si and so can disrupt a silicate crystal structure.



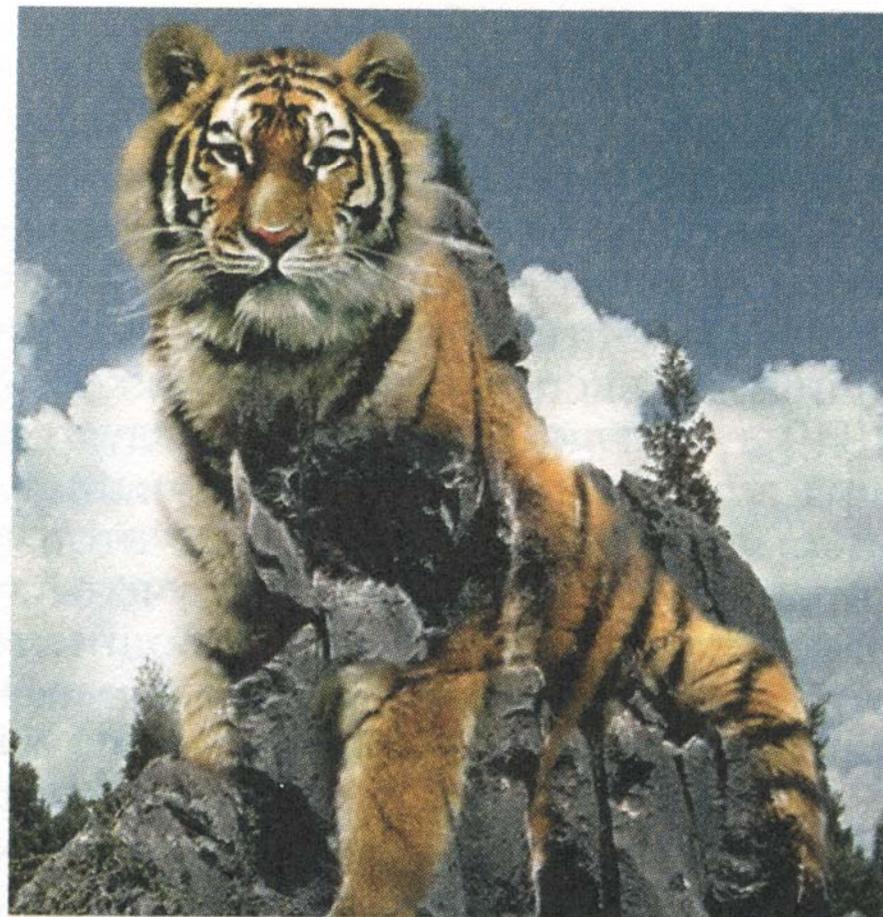
Catechol
1,2-dihydroxybenzene



Tropolone, 2-hydroxy-
2,4,6-cycloheptatrien-1-one

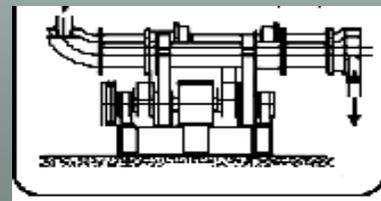


*Polyalcohols with three
configuration*



**A NEW APPROACH TO ELEMENT EXTRACTION
FROM LUNAR REGOLITH ! ☺**

Mechanochemical Technologies of Bioactive Silica Preparations from Rice Husk



Rice husk – unique raw with 20 weight % of biologically produced silica SiO₂

Применение кремнийсодержащих биоактивных препаратов



Silica containing fertilizers
(rice, sugar-cane)

Inductor of fungal disease resistance of plants (in greenhouses)

Food additive for strengthening of hens eggshells

Osteoporosis preventing food additive for chickens, animals and human

