

УДК 664.1-621

Г.О. Сімахіна, д-р техн. наук  
Національний університет  
харчових технологій

## ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ МЕХАНОХІМІЇ І МЕХАНОАКТИВУВАННЯ В ПРОЦЕСАХ ПОДРІБНЕННЯ

*З'ясовано особливості диспергування матеріалів; охарактеризовано основні зміни фізичного та хімічного стану матеріалів у процесі та в результаті подрібнення. Описано основні передумови становлення механохімії та механоактивування. Теоретично обґрунтовано та експериментально показано перспективи використання ефектів механоактивування при подрібненні рослинних матеріалів.*

**Ключові слова:** механохімія, механоактивування, подрібнення, активність, агрегація, динамічна рівновага, дезінтегратор.

*The article elucidates the specificity of materials' dispersion, and characterizes the main transformations in their physical and chemical composition during and after disintegration. There were described the main preconditions of mechanochemistry and mechanoactivation development. The author has proved theoretically and experimentally the perspectives of mechanoactivation effects' use in disintegration of plant materials.*

**Key words:** mechanochemistry, mechanoactivation, disintegration, activity, aggregation, dynamic balance, disintegrator.

---

Сучасний американський тлумачний словник визначає технологію як науку про використання досягнень природничих наук для розвитку методів виробництва отримання сировинних матеріалів та їх подальшого перероблення у засоби виробництва і споживчі товари, в тому числі, харчові.

Протягом останніх двох століть використовуються, в основному, три компоненти технології — зміни температури і тиску, механічне або хімічне диспергування, каталіз. Вони ж лежать в основі більшості сучасних технологічних процесів.

І лише з середини 20-го століття почав формуватись новий компонент технології, котрий за 50 років розвитку переконаливо довів, що він не менш важливий, ніж попередні три, особливо для харчових виробництв. Цей четвертий компонент технології вчені К.Хесс, Е.Штойрер та Х.Фрамм першими в 1942 році назвали «механічним активуванням» і в такому вигляді він трактується сучасною наукою.

І мабуть, без потреб технології, без розширення та поглиблення технологічних вимог так бурхливо не розвивалися б у наш час фізика, хімія, прикладні науки. В свою чергу, без науки неможливо уявити стрімке вдосконалення та відкриття нових технологічних процесів, яке ми спостерігаємо сьогодні, і більш того — є його учасниками.

Перші фундаментальні принципи процесу диспергування було закладено німецькими ученими О.Ріттингером та Ф.Кікком, відповідно, у 1867 та 1885 роках, а інженер Н.Карр сконструював у 1859 році перший пристрій для диспергування [1].

І тепер процеси подрібнення широко використовуються у різних галузях промисловості і, особливо, у харчових та хіміко-фармацевтичних виробництвах. В результаті подрібнення вихідних матеріалів збільшується їхня поверхня, що дає можливість у подальших технологічних процесах підвищити ефективність екстрагування біологічно активних речовин, прискорити розчинення компонентів, сприяти хімічній взаємодії тощо. Перероблення матеріалів у подрібненому вигляді дозволяє знач-

© Г.О.Сімахіна, 2011

## *Розділ 1. Процеси та апарати ... виробничих процесів*

---

но прискорити їх теплове оброблення, провести різноманітні технологічні процеси з незначними втратами діючих речовин і меншими витратами тепла. Процеси подрібнення є також основними стадіями при переробленні вторинних сировинних процесів та відходів виробництва з метою отримання з них якісних кондиційних продуктів і для створення практично безвідходних технологій.

Подрібнення представляє собою процес механічного розділення твердих тіл на частки. Існуючі способи отримання високодисперсних матеріалів характеризуються, здебільшого, високими енерговитратами, значною матеріалоемністю, великим ступенем зношування, тривалістю процесу, малою продуктивністю і незначним виходом часток розміром менше 40...50 мкм.

Зростання потреб у високодисперсних порошкових матеріалах для різних галузей промисловості, підвищення вимог до їхньої якості ставить перед дослідниками та виробниками завдання, пов'язані з оцінкою та вибором технічно досконаліх та економічно обґрунтованих методів тонкого подрібнення сировини і розроблення обладнання, що забезпечує необхідну продуктивність при заданій якості кінцевого продукту [2].

Процес тонкого подрібнення за своєю фізичною сутністю є досить складним, оскільки він тісно пов'язаний із руйнуванням часток подрібнюваного матеріалу. І якщо подрібнення об'єкту передбачає лише зменшення розмірів його часток і супроводжується збільшенням їх числа, то руйнування цих часток викликає складні зміни фізичного і хімічного стану, а реакційна здатність кінцевого продукту відрізняється від активності вихідного матеріалу.

Саме при руйнуванні часток матеріалів в них виникають і поглиблюються дефекти, пов'язані зі збільшенням поверхні матеріалу, що насамкінець приводить до повного руйнування частки [3]. Вона перестає існувати як одне ціле, а готовий продукт набуває значної активності, яка виявляється у наступних технологічних стадіях (підвищення розчинності, збільшення ефекту абсорбції, зростання кількості реакційноздатних груп тощо).

При подрібненні сухих матеріалів до високодиспергованих часток їх руйнування часто супроводжується агрегацією, особливо при диспергуванні рослинної сировини, що містить гігроскопічні біокомпоненти. Причому із зменшенням розміру часток процес агрегування поступово набирає домінуючого характеру і подрібнення фактично припиняється, переходячи до стану динамічної рівноваги.

Метою цієї роботи є з'ясування сучасних поглядів на процеси диспергування, способи підвищення їх ефективності і практичне використання при подрібненні сухих рослинних матеріалів.

На сьогоднішній день існує понад 40 способів подрібнення матеріалів. Нас цікавлять ті з них, котрі одночасно зі збільшенням дисперсності часток викликають їх активування.

Перші успішні здобутки у пошуках цієї тенденції слід віднести до 1949 р., коли естонські вчені під керівництвом І.А. Хінта констатували, що при обробленні сировини у спеціально сконструйованих апаратах (які автори назвали дезінтеграторами), отримані суміші набували зовсім нових технологічних властивостей [4].

Таке явище було виявлено практично без наукового підґрунтя. Відомі на той час знання з фізики, хімії, відповідних прикладних наук не могли пояснити цей феномен. Більш того, щонайменше два десятиліття потому ці науки ігнорували факт механічного активування. І нам слід схилити голови перед мужністю і відчайдушністю тих, хто всупереч усьому і усім доводили і, врешті решт, довели, що механічне активування відкриває перед людством надзвичайно широкі можливості.

Процеси диспергування досить широко розповсюджені і в природі. Процеси, що відбуваються у волах птахів, нагадують дію кулькового млина. Вищі хребетні ссавці, пережовуючи їжу, діють подібно до вальцевих дробарок. І не випад-

ково, що людина, розвиваючи різні технології, дійшла висновку про доцільність попереднього диспергування сировини для раціонального здійснення фізико-хімічних реакцій та технологічних стадій.

Зрештою диспергування твердих тіл перетворилось на особливу галузь технологічної науки, котра вивчає механічні сили, необхідні для руйнування структури матеріалів, а також займається дослідженням та конструюванням дробарок, млинів тощо.

До середини ХХ ст. результати подрібнення матеріалів оцінювали за зміною їхнього гранулометричного складу, а зараз — переважно за збільшенням загальної поверхні кінцевого продукту.

Експериментальні дослідження та практичні результати свідчать про те, що фізико-хімічні та технологічні процеси на різних стадіях отримання готового продукту з використанням диспергованих речовин проходять тим швидше і тим ефективніше, чим більшою є поверхня цих речовин. Тому зрозумілим є прагнення до більш тонкого подрібнення сировини і її активування. Оскільки тонке подрібнення відносно дороге і потребує великих енергетичних витрат, то в конкретних технологіях обирають оптимальні значення дисперсності часток матеріалів.

Ще у 50-60 роки ХХ ст. фахівці в галузі подрібнення вважали, що технологічні якості диспергованих об'єктів не залежать від характеру процесу подрібнення і конструкції агрегату. Хибною була також думка, що при руйнуванні матеріалів кожна нова поверхня ювенільна і активна, оскільки при цьому припускались двох помилок. По-перше, вважали, що при подрібненні утворюється лише нова поверхня, а всі шари матеріалу, що знаходяться під нею, протягом усього процесу залишаються незмінними. По-друге, малося на увазі, що якість цієї нової поверхні не залежить від характеру механічних сил, які створюють її.

І ось на такому рівні знань виникла і сьогодні розвивається надзвичайно швидкими темпами нова галузь науки — механохімія. З'ясування нових фізичних, хімічних, оптичних, електричних та інших явищ при механоактивуванні різних матеріалів, в тому числі і для харчових технологій, продовжується нині і буде продовжуватись. Наприклад, на основі практичного досвіду різними авторами зроблено висновок, який пов'язує основні конструктивні особливості дезінтегратора з ефектом набутого матеріалом активування — чим більше число ударів отримують часточки подрібнюваного об'єкту, чим більша швидкість ударів і чим менший інтервал між ними, тим більшу активність має кінцевий продукт [5].

Зміни, які відбуваються в матеріалах, оброблених в дезінтеграторі, важко зафіксувати сучасними фізичними приладами. Водночас, як показали результати досліджень багатьох авторів, ці зміни чітко простежуються в подальших процесах фізико-хімічних технологій і в кінцевих результатах цих технологій.

Найкращі умови для подрібнення створюються у випадку, коли тривалість впливу робочого органу на матеріал співвідносний з періодом релаксації — часу поступового розсіювання енергії, витраченої на пружку деформацію і переходу її в теплоту. Щоб дотриматись цієї умови, кругову швидкість робочого органу довелося би збільшити до  $1000\text{ с}^{-1}$ . Однак, дослідження показали, що вже при швидкості близько  $120\text{ с}^{-1}$  у зоні контакту з робочим органом відбувається тривале підвищення температури до  $140\text{...}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що призводить до погіршення якості диспергованих рослинних продуктів.

Зазначені передумови, позитивні результати власних експериментальних досліджень із вивчення ефективності дезінтеграторного подрібнення матеріалів визначили напрям пошуку вирішення проблеми подрібнення сублимованих матеріалів з одночасним активуванням їх біокомпонентів. Він ґрунтується на дезінтеграторному диспергуванні сухих сублимованих продуктів.

Подрібнення сублимованих лікарських трав, шроту після екстрагування проводили у повітряному середовищі при кімнатній температурі. Седиментацій-

## Розділ 1. Процеси та апарати ... виробничих процесів

ний аналіз зразків показав, що вже в результаті одноразового помелу у дезінтеграторі доля часток розмірами 80...100 мкм складає 80...84 % загальної маси. Максимальний розмір часток — 90...105 мкм, що відповідає вимогам дисперсності до порошкоподібних харчових продуктів.

Уже зазначали, що умови здійснення механоактивування засобами подрібнення практично виключають можливість його безпосереднього спостереження. Тому інформацію щодо характеру активаційних процесів при подрібненні сублимованих матеріалів лікарських трав отримали за даними спектроскопічних досліджень.

На рис. 1 наведено спектри комбінаційного розсіювання з лазерним збудженням в області від 2800 до 3700  $\text{см}^{-1}$  для сублимованих ягід бузини. В КР-спектрах контрольного зразку в області 3600  $\text{см}^{-1}$  спостерігаються смуги, що відповідають вільним групам О-Н. Смуги в області 3500...3400  $\text{см}^{-1}$  відповідають вільним групам N-H. Смуги в області 3500...3400  $\text{см}^{-1}$  можна віднести до коливань вільних груп N-H первинних та вторинних амінів та амідів, а також до груп ОН, включених до водневих зв'язків.

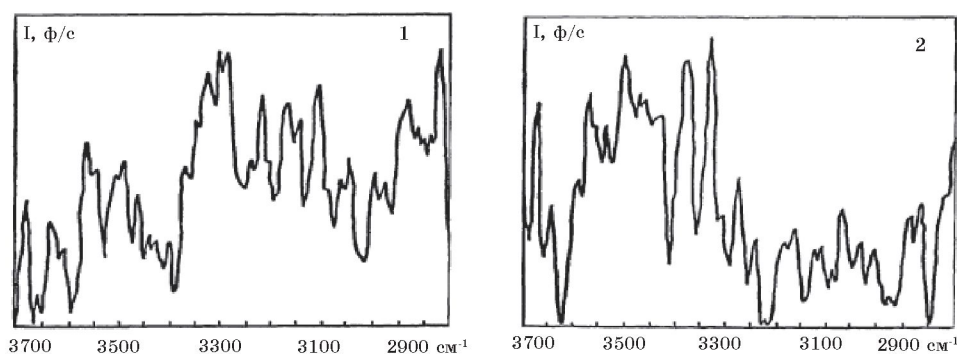


Рис. 1. Спектри комбінаційного розсіювання сублимованих порошків ягід бузини:  
1 — контроль; 2 — одноразовий помел

Групу смуг в інтервалі 3460...3070  $\text{см}^{-1}$  варто приписати коливанням N-H амінів та амідів, включених до водневих зв'язків. Смуга близько 3000  $\text{см}^{-1}$  характерна для коливань C-H ароматичних сполук, а смуги близько 2900 та 2800  $\text{см}^{-1}$  — для коливань метильних та етильних груп.

Для контрольного зразку описано також спектри коливань в області 1800...600  $\text{см}^{-1}$ . Рисунок цих спектрів не наведено, оскільки для механоактивованих порошків в цій області не виявлено істотних змін, порівняно з контрольним зразком.

Так, смуги в області 1780...1600  $\text{см}^{-1}$  відповідають коливанням карбонільної групи C=O для кетонів, альдегідів, карбонових кислот і амідів, а в області 1700...1500  $\text{см}^{-1}$  — коливанням C-C ароматичних сполук і C-N.

Деформаційним коливанням N-H для амінів, амідів можна приписати смуги в області 1650...1450  $\text{см}^{-1}$ , а деформаційним коливанням C-H при  $\text{sp}^3$ -гібризованому атомові вуглецю — смуги в області 1450...1300  $\text{см}^{-1}$ .

До деформаційних коливань О-Н і валентних коливань C-N відносяться смуги в області 1300...1250  $\text{см}^{-1}$ , а в області 1300...1000 — до деформаційних коливань зв'язку C-O для простих ефірів, кислот та коливань зв'язку C-N.

Коливання груп ароматичного заміщення (деформаційні коливання зв'язку C-H) і деформаційні коливання N-H для  $\text{R-NH}_2$  відповідають коливанням в області 900...690  $\text{см}^{-1}$ .

В спектрах сублимованих рослинних порошків, отриманих при одноразовому помелі в дезінтеграторі, збільшується інтенсивність смуг в області 3500...3400  $\text{см}^{-1}$ ,

що узгоджується з уявленнями щодо зростання числа О-Н груп, включених до водневих зв'язків.

При збільшенні числа помелів до двох зростає число смуг і їх інтенсивність в області  $3400...3100\text{ см}^{-1}$ , що відповідає збільшенню числа груп N11, включених до водневих зв'язків.

Зростає також інтенсивність смуг в області  $3300...3050\text{ см}^{-1}$ , що можна віднести на рахунок утворення більш міцних водневих зв'язків груп ОН та NH в результаті агрегації вискодисперсних часток матеріалу. При триразовому помелі структура матеріалу стає досить аморфізованою.

Природу зафіксованих явищ можна зрозуміти, виходячи із результатів робіт П.Ю. Бутягіна, котрий констатує, що при подрібненні твердих матеріалів спостерігається перехід від розколюючого механізму руйнування до руйнування тертям [6].

У випадку ж досліджуваних нами пружнопластичних об'єктів такий перехід практично відсутній. Руйнування відбувається лише на перших стадіях, а потім процес гальмується в результаті утворення в матеріалі мікрочасток, що відіграють роль пластифікатора.

Зіставлення КР-спектрів, отриманих в паралельних дослідженнях для одного і того ж сублімованого матеріалу показало, що вони не повністю ідентичні. В зв'язку з цим виникло припущення, що процеси механоактивування можуть протікати вибірково і з різною швидкістю в локальних ділянках поверхні і об'єму подрібнюваного матеріалу. Досі такі явища спостерігались лише для кристалів твердих тіл і пояснювались гетерогенністю як обов'язковим чинником їх реальної структури. За результатами наших досліджень аналогічне явище властиве і для сублімованих рослинних об'єктів, низько- і високомолекулярні компоненти яких різноманітної хімічної будови визначають різний характер активування в локальних ділянках.

В результаті на поверхні і в об'ємі подрібнюваного матеріалу проходять стимульовані механічними впливами гетерогенні та твердофазні реакції, механізм і кінетика яких мають спільний характер.

Таким чином, з точки зору отримання вискодисперсних сублімованих порошків і для запобігання можливості їх агрегації при дезінтеграторному подрібненні доцільно обмежитись одноразовим помелом.

**Висновки.** Процес тонкого подрібнення пов'язаний із руйнуванням часток матеріалу. Їх руйнування викликає складні зміни фізичного і хімічного стану, а реакційна здатність кінцевого продукту відрізняється від активності вихідного матеріалу, здебільшого переважаючи її. На сьогодні диспергування твердих тіл перетворилось на особливу галузь технологічної науки, котра вивчає механічні сили, необхідні для руйнування структури матеріалів, займається дослідженням та конструюванням дробарок, млинів тощо, включаючи два принципово нові напрями в теорії подрібнення — механохімію та механоактивування. Сутність механоактивування полягає в обробленні матеріалів потужними ударами, які швидко слідує один за одним, в результаті чого спостерігається дефектоутворення структури матеріалів і саме в цих дефектах акумулюється енергія, яка справляє позитивні ефекти у подальших технологічних процесах.

Механоактивування різних матеріалів відбувається у спеціальних подрібнювачах — дезінтеграторах. Завдяки їх конструктивним особливостям у подрібнюваних матеріалах проходять зміни фізико-хімічних властивостей внаслідок утворення нової поверхні і, як результат, накопичення в кристалах дефектів різного роду — активування. Подрібнення в дезінтеграторах рослинних матеріалів дає можливість досягти значної дисперсності, підвищити біологічну активність компонентів рослинних порошків.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Круглицкий Н.Н.* Очерки по физико-химической механике / Н.Н. Круглицкий. — К. : Наукова думка, 1998. — 224 с.
2. *Шуляк В.А.* Анализ резервов интенсификации процессов измельчения / В.А. Шуляк, Л.А. Сиваченко // Материалы научно-технического семинара стран Содружества. — Могилев : Изд-во Могилевского гос. ун-та, 1992. — 245 с.
3. *Колесников Ю.В.* Механика контактного разрушения / Ю.В. Колесников, Е.М. Морозов. — М. : Наука, 1991. — 224 с.
4. *Хинт И.* УДА-технология : проблемы и перспективы / И. Хинт. — Таллинн : Валгус, 1991. — 35 с.
5. *Вибрационная дезинтеграция твердых материалов* / Ревнивцев В.И., Денисов Г.А., Загоратский Л.П., Туркин В.Я. — М. : Недра, 1992. — 430 с.
6. *Бутягин П.Ю.* Механохимический синтез. Кинетические аспекты / П.Ю. Бутягин // Сб. докл. Межд. семинара «Механохимия и механическая активация», Санкт-Петербург, май 1995 г. — СПб. : Изд-во Санкт-Петерб. гос. ун-та, 1995. — С. 8-14.

*Надійшла до редколегії 27.01.2011 р.*