

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Светкиной Елены Юрьевны

«Закономерности активации твердых веществ при виброударном измельчении»,

представленную на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 05.17.08 - процессы и оборудование химической технологии

Практическая и научная актуальность выбранной темы

Процесс измельчения твердых веществ является одним из широко распространенных видов обработки материалов в различных отраслях промышленности. Эффективность работы измельчителей влияет на уровень энергопотребления и металлоемкость оборудования большинства производств.

Известно, что одним из способов интенсификации физико-химических процессов служит активация веществ измельчением. Тем не менее, закономерности активации изучены недостаточно. Заметное отставание существующих методов расчета от потребностей практики сдерживает применение новых видов измельчителей.

Диссертационная работа Е. Ю. Светкиной в известной мере восполняет отмеченный пробел, поэтому ее научная и практическая актуальность не вызывает сомнений.

Актуальность диссертации подтверждается также тем, что тема связана с выполнением госбюджетных работ Министерства образования и науки Украины: «Разработка высокоэффективных технологий для получения тонкодисперсных керамических порошков в вертикальной вибрационной мельнице» (ГР № 0194U023300); «Разработка процессов помола порошков бескислородных оксидных соединений в вертикальной вибрационной мельнице с применением поверхностно-активных веществ и легирующих добавок» (ГР № 01910041833); «Теоретические основы дезинтеграции структурных связей пород» (ГР № 0198U005628); «Исследование механохимических процессов при виброударном измельчении керамики и разработка теоретических основ обоснования и расчета параметров нагружения» (ГР № 0102U003021); кроме того, актуальность подтверждается работой, выполненной по заданию 09.08 программы МНТК «Порошковая металлургия»: «Исследование процесса измельчения и получения порошков из ковких металлических материалов» (ГР № 01.9.10 015647); а также работами, выполненными по решению конкурсной комиссии Государственного фонда фундаментальных исследований: «Механохимические эффекты при виброударном разрушении материалов» (ГР № 0193U027871), «Экспериментальные исследования и разработка теории получения карбидосталей с заданными свойствами путем активации и измельчения исходных материалов при виброударном нагружении» (ГР № 0194U023302), «Динамика взаимодействия и кинетика диспергирования сыпучей среды под воздействием системы масс в поле вертикальной вибрации» (ДР № 0104U000779), «Развитие теории ударных процессов при наличии слоя сыпучего материала» (ГР № 0106U001382), «Изучение свойств сорбентов, полученных из продуктов сгорания угля» (ГР № 0111U006347), в которых соискатель проводил исследования в рамках отдельных направлений.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций обусловлена: корректной постановкой и решением задач с использованием апробированных фундаментальных положений химии и физики твердого тела, закономерностями процессов обогащения полезных ископаемых, методами математической статистики, экспериментальными исследованиями по измельчению минералов с последующим изучением их свойств методами физико-химического анализа. Кинетические параметры процессов измельчения определялись с помощью измерения среднего размера частиц на лазерном гранулометре "SK LAZER MICRON SIZER". Химический и фазовый состав измельченных частиц исследовался по данным рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии. Механоэмиссионные свойства изучались с помощью масс-спектрометрии. Физико-химические свойства исследовались путем использования комплекса современных теоретических и физических методов: электронной спектроскопии, рентгенографического, термического анализов, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии, потенциометрического титрования. Испытания катализаторов проводились в проточно-циркуляционной установке. Оценка стабилизирующего эффекта активации композиционных материалов выполнены с помощью УФ-спектроскопии. Экспериментальные исследования проведены по созданным оригинальным методикам с использованием вычислительной техники, опытные данные обобщались на основе методов теории подобия и анализа размерностей с использованием программных продуктов MathCad.

Расхождение теоретических результатов и экспериментальных данных не превышает допустимых пределов. Экспериментальные данные получены с ошибкой $\pm 15\%$.

К основным новым научным результатам диссертации следует отнести следующее:

- впервые доказано теоретически и подтверждено экспериментально, что повышение адсорбционных свойств твердых материалов при виброударном измельчении прямо пропорционально величине работы образующихся механоэмиссионных потоков в трещинах за счет избирательного поглощения виброударной энергии;

- впервые установлено, что в результате активации твердых веществ при виброударном измельчении возникают сдвиговые напряжения, способствующие образованию метастабильных модификаций, отличающихся от стабильных типом деформации исходной структуры и иным вариантом смещения атомов по сравнению с исходной модификацией;

- впервые экспериментально установлена закономерность между изменением механоэмиссионных свойств поверхности, скоростью соударения и интенсивностью взаимодействия мелющих тел;

- впервые установлена закономерность между эффективностью адсорбционных процессов, таких как флотация, и направленным изменением кристаллохимических параметров минералов при их измельчении в виброударной мельнице;

- теоретически показано, что механоактивация заключается в возникновении объемной ионизации за счет двойного электрического слоя, образованного зарядом адсорбированных частиц, которые находятся внутри объема вещества. Последнее обстоятельство увеличивает работу выхода электронов, которая прямо

пропорциональна дозе виброударного воздействия и интенсивности;

- обоснован перспективный метод получения композиционных материалов с повышенными адсорбционными свойствами, заключающийся в виброударном нагружении минералов при измельчении;

- доказано теоретически и подтверждено экспериментально, что селективное выщелачивание и экстракция минералов повышаются в зависимости от кристаллохимических и структурных факторов, возникающих избирательно при виброударной активации;

- показано, что виброударная активация углей в водной среде приводит к улучшению показателей водоугольных суспензий, таких как понижение температуры замерзания суспензий;

- получены новые физико-химические представления о механизме термического разложения композиционных материалов, содержащих активированные добавки, одновременно по двум направлениям: радикально-цепному и ионно-молекулярному;

- нашли дальнейшее развитие представления о механизме флотации с учетом направленного изменения электрофизических и магнитных свойств в процессе виброударной активации за счет электронно-дырочных переходов и образования новой фазы сложного твердого раствора.

Значение полученных результатов для науки

Найденные соискателем закономерности активации позволили:

- разработать новый метод интенсификации процесса адсорбции, который обеспечивается предварительной виброударной активацией твердых веществ;

- обнаружить эффект объемной ионизации при виброударном измельчении-активации минералов;

- уточнить механизм селективной флотации, основанный на протекании твердофазных и гетерогенных реакций на поверхности минералов после виброударной активации по двум направлениям: радикально-цепному и ионно-молекулярному;

- стабилизировать процесс термического разложения композиционных материалов за счет «прочной» хемосорбции поверхности измельченных минералов;

- увеличить адсорбционные свойства катализаторов процесса очистки дымовых газов в результате изменения механоэмиссионных свойств при виброударной активации.

Выполненные исследования составляют в комплексе научные основы процесса активации твердых материалов при виброударном измельчении с целью получения материалов с заданными адсорбционными и реакционными свойствами.

Практическое значение работы состоит в:

- создании новых технологических процессов обогащения бедных руд и утилизации отходов горно-обогатительных предприятий, основанных на виброударной активации минералов;

- разработке методов стабилизации водоугольных суспензий путем виброударного измельчения в различных средах;

- создании новых технологических принципов синтеза композиционных материалов и катализаторов, обеспечивающих реакционную способность по двум направлениям одновременно: радикально-цепному и ионно-молекулярному;

- повышении эффективности существующих и в создании новых эффективных коагулянтов очистки сточных, шахтных вод широкого диапазона действия, включая

очистку радиоактивных вод;

- создании высокоэффективных и дешевых стабилизаторов для термостойких и огнестойких композиционных материалов, а также катализаторов процесса очистки дымовых газов.

Активация повышает скорость химических реакций, протекающих с передачей электронов через твердое тело и ведет к снижению потерь металлов с хвостами флотации, кроме того, обеспечивает направленное изменение физико-химических, электрофизических, магнитных и механоэмиссионных свойств тонкодисперсных минеральных систем, что приводит к интенсификации процесса сепарации в различных средах и режимах.

Результаты диссертационной работы использованы при разработке нормативной документации: «Технологический регламент на процесс помола порошков бескислородных и оксидных соединений в вертикальной вибрационной мельнице» (ДР № 01910041833), который используется в лаборатории конструктивной керамики и огнеупоров НТУ «ХПИ» (г. Харьков, акт от 12 октября 2004); «Рекомендации по использованию активации угля с целью приготовления водоугольных суспензий при виброударном измельчении» в ООО «АНА-ТЕМС» (г. Днепропетровск, акт внедрения от 17 сентября 2014); «Рекомендации по использованию предварительной активации угольных шламов при виброударном измельчении в процессе селективной флокуляции» в Институте геотехнической механики НАН Украины (г. Днепропетровск, акт внедрения от 13 мая 2015). Результаты диссертации используются для контроля качества минерального сырья по электропроводности в ООО «Укрпромсерт» (г. Днепропетровск, акт внедрения от 10 сентября 2014), а также в учебном процессе Государственного ВУЗа «НГУ» (г. Днепропетровск, акт внедрения от 6 октября 2014) при проведении научно-исследовательской работы студентов.

Полнота изложения результатов исследований в опубликованных работах

Основное содержание диссертации отражено в 70 научных работах, из которых: 44 - в научных профессиональных изданиях Украины (1 - в международной наукометрической базе), 7 - в иностранных периодических профессиональных изданиях, 5 - патенты России и Украины, 9 - в материалах конференций.

Автореферат идентичен по содержанию с основными положениями диссертации и достаточно полно отражает основные научные результаты, полученные соискателем.

Оценка содержания диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка использованных источников, приложений. Общий объем диссертации составляет 326 страниц, на них 149 рисунков по тексту; 2 рисунка на 2 отдельных страницах; 76 таблиц по тексту; 2 таблицы на 2 отдельных страницах; список использованных источников из 280 наименований на 30 страницах; 8 приложений на 16 страницах.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, объект, предмет и идея работы, отражена научная новизна и основные результаты, приведены положения, выносимые на защиту, а также данные по апробации и публикации исследований.

В первом разделе даны сведения об основных мельницах-активаторах и методах активации твердых веществ. Из анализа научно-технической литературы вытекает, что в зависимости от природы материала и характера его использования к измельчению предъявляют разнообразные требования по дисперсности, чистоте, сохранности

кристаллов и др. Активация измельчением как один из способов ускорения физико-химических процессов находит все более широкое применение и, выйдя за рамки лабораторных исследований, используется как средство ускорения технологических процессов обработки минерального сырья. Диспергирование применяют в горнорудной, цементной, угольной, стекольной, пищевой, химической, фармацевтической, лакокрасочной промышленности, при производстве металлокерамики, магнитных материалов, взрывчатых веществ и т.д.

В связи с этим развитие теоретических основ виброударной активации, как одного из методов получения материалов с заданными свойствами, а также выбор параметров измельчения, обеспечивающих максимальное изменение физико-химических свойств твердых веществ, являются актуальной научно-практической задачей.

Во втором разделе установлены рациональные параметры виброударной мельницы. Обоснован факт, что активационные свойства измельченных веществ прямо пропорционально зависят от энергонапряженности вибрационной мельницы, поэтому при выборе рациональных параметров следует ориентироваться на величину зазора, соответствующую максимуму аккумулируемой энергии при данной частоте колебаний, которая, в свою очередь, определяется выбором двигателя для привода мельницы. Показаны результаты экспериментальных исследований при виброударном измельчении твердых материалов. Виброударной активации подвергались три типа соединений: 1 - тугоплавкие бескислородные и кислородные соединения; 2 - минералы; 3 - ковкие металлы.

Третий раздел посвящен теоретическим особенностям процесса виброударной активации твердых веществ. Установлено, что при виброударном нагружении для интенсификации массо- и теплообмена с окружающей средой в двухфазных системах требуется псевдооживление слоя порошка, разобщение частиц и равномерное их распределение в пространстве. В барабанных или горизонтальных вибрационных мельницах в качестве аналога этого процесса принят вертикальный поток жидкости или газа, однако, в случае полидисперсных материалов, мелкие и сверхмелкие частицы уносятся, вызывая фракционирование и потери. В связи с этим в работе была применена физическая модель движения шара в неограниченной сыпучей среде с учетом параметров слоя среды в условиях вибрации с определенными ограничениями. Эти состояния изучены с помощью теории подобия и анализа размерностей, а также применено распределение Ферми-Дирака.

В четвертом разделе рассмотрены теоретические особенности процесса ионизации при активации твердых веществ при виброударном измельчении. Показано, что при измельчении появляется не только поверхностная, но и объемная ионизация. В результате этого при виброударной активации происходит изменение электропроводности минералов (в частности, рутила и окисленных кварцитов), измеренная при этом электропроводность лимитируется величиной барьерного (контактного) потенциала на границах между зёрнами. Предполагается, что наблюдаемые изменения электропроводности содержат информацию об электронном состоянии объема. Доказано, что возникновение объемной ионизации зависит не только от энергии Ферми в объеме, но и от образования твердых растворов в результате твердофазных реакций. Обнаружено, что при активации измельчением порошков карбида титана, в составе которых содержится 65 ат. % титана, наблюдается переход при 2,45°K в сверхпроводящее состояние.

В пятом разделе диссертации показано, что при виброударной обработке

минералов происходит, с одной стороны, образование «прочной хемосорбции» продуктов измельчения, что связано с изменением работы выхода ионизации, а с другой - изменение параметров решетки активированного минерала. Доказано, что степень извлечения ценного компонента из руд при селективной флотации зависит от дозы виброударной активации и увеличивается на 15 - 18%. В свою очередь, повышение степени извлечения полезных компонентов при селективной флотации прямо пропорционально изменению поверхностной ионизации. Стабильность показателей флотации обусловлена «прочной» хемосорбцией активированных минералов при виброударном измельчении. Хемосорбция возникает селективно, что связано с различными значениями работы выхода электронов, что дает возможность проводить процесс флотации селективно.

В шестом и седьмом разделах рассмотрено применение виброударной активации в промышленности и перспективы ее развития.

В результате применения виброударной активации материалов стало возможным получить:

1. Катализаторы на основе окисленных кварцитов и полевого шпата, которые отличающиеся тем, что при относительной дешевизне компонентов имеют свойства ничем не уступающие молибдено-ванадиевым. Более того, полученные таким образом катализаторы легко регенерируются и позволяют избежать «ванадиевой» коррозии.

2. Наполнители-стабилизаторы для композиционных материалов на основе поливинилхлорида, являющиеся более эффективными, чем широко применяемые в промышленности стабилизаторы на основе карбонатов. Механохимическая активация минералов приводит к изменению энергетических характеристик исходного материала и физико-химической структуры, что связано с образованием активных частиц, являющихся ингибиторами процесса разрушения полимерных композиций.

Обнаружено, что виброударная активация отработанного известняка позволяет вторично применять его в процессах очистки свекловичного сока от несахаров. Улучшение свойств материала происходит при вибронегружении за счет образования дополнительной свободной энергии на поверхности известняка, что приводит к увеличению скорости осаждения, изменению плотности и структуры хлопьев.

Анализ экспериментальных данных подтверждает целесообразность применения относительно дешевых коагулянтов в процессе очистки сточных вод от радиоактивных элементов после их виброударной активации. На их основе также могут быть предложены составы и для ионообменных смол, применяемых в промышленности для очистки сточных и промышленных вод.

Предложен новый комплексный подход к обогащению полезных ископаемых, состоящий в механохимической активации руд, а затем в селективной флотации или экстракции полиэлектролитами благородных и редкоземельных металлов.

Выводы к разделам и по результатам работы сформулированы достаточно четко и соответствуют содержанию диссертации.

Обстоятельный обзор литературы, состоящий из 280 наименований, свидетельствует о широкой эрудиции диссертанта в рассматриваемых вопросах

Автореферат отражает основное содержание диссертации и достаточно полно раскрывает вклад соискателя в научные результаты и практическую ценность работы.

Результаты диссертации изложены в разделе «**Практическое значение работы**» данного отзыва.

Связь докторской диссертации и кандидатской

Положения и выводы, защищенные соискателем в кандидатской диссертации, не выносятся на защиту докторской диссертации.

По диссертационной работе могут быть сделаны следующие замечания:

1. Прежде всего следует отметить, что в работе слабо освещены закономерности зародышеобразования новой фазы, агломерации мелких частиц и старения активированной поверхности, хотя эти процессы оказывают решающее влияние на эффективность использования активированных веществ.

То же самое касается изменения химического потенциала веществ во время размола. Так, на с. 75 диссертации упоминается запасенная энергия в кристаллических структурах после их размола. Ее величина в количестве от 5 до 15 % от израсходованной при размоле энергии была установлена еще Тамманом (см. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. - М.: Иностран. лит., 1962. - Т.1. - 416 с.).

Остается неизвестным какое количество потенциальной энергии, увеличивающей химический потенциал, накапливается в кристаллической решетке при размоле веществ методом, предложенным соискателем.

2. В разделе 3.1.1 автор предлагает критерии объемного и поверхностного разрушения, а в разделе 3.3.3 излагает термодинамический подход к процессу измельчения. Оба раздела никак не связаны друг с другом. В то же время известно, что именно термодинамика необратимых процессов диктует построение критериев для расчета как скорости измельчения веществ, так и скорости взаимодействия активированных веществ в дальнейших процессах их использования.

3. Автор не учитывает свойства воды при мокром измельчении веществ. В то же время известно, что кислые и щелочные воды по разному влияют на агломерацию мелких частиц.

4. В шестом разделе диссертации указано, что тонина помола влияет на теплоту сгорания угля. Данное утверждение не соответствует действительности. Увеличение времени размола способствует раскрытию минералов и тем самым достигается требуемая полнота сгорания угля (нет «недожога»). Поэтому, если состав твердых продуктов сгорания в экспресс-методах не изучается, то следует говорить о «кажущейся» теплоте сгорания.

5. На с. 109 диссертации автор раскладывает функцию в ряды Тейлора, что возможно лишь для сплошных сред. Здесь же мы имеем дело со «средой из частиц». Необходимо было провести «осреднение» до сплошной среды.

6. То же самое замечание касается параметров, заложенных на с. 122 в уравнении (3.34):

$$\frac{d\sigma}{d\tau} = \frac{1}{\beta} \frac{d\varepsilon}{d\tau} - \frac{\sigma}{\tau_{\text{rel}}}$$

Здесь величины σ и ε средние для сплошной среды, но не для среды, состоящей из частиц.

7. В списке литературы не упомянуты крайне важные, с нашей точки зрения, монографии:

- Хирт Дж., Лотс И. Теория дислокаций. - М.: Атомиздат, 1972. - 600 с.

- Адамсон А. Физическая химия поверхностей. - М.: Мир, 1979. - 268 с.

- Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. - М.: Мир, 1980. - 488 с.

Но некоторые монографии упомянуты дважды, например, монография Аввакумова Е. Г. (поз. 30 и 103).

Сделанные замечания не умаляют достоинств работы.

Оценивая работу в целом следует отметить, что характерным для диссертации является стремление автора не ограничиваться качественным описанием проблем, а довести результаты до количественных расчетов. Глубокий анализ большого экспериментального материала и теоретические исследования позволили автору разработать приемлемые методы расчета активации веществ и составить рекомендации для их практического использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В совокупности выполненные Е. Ю. Светкиной исследования можно квалифицировать как экспериментально-теоретическое обобщение описания процесса активации твердых веществ при виброударном измельчении, позволяющее решить важную хозяйственную проблему создания высокоэффективных активаторов-измельчителей, обеспечивающих получение веществ с заданными свойствами.

На основании рассмотренных материалов считаю, что по актуальности, научному уровню и практическому внедрению, наличию необходимых по качеству и объему публикаций диссертационная работа Светкиной Елены Юрьевны «Закономерности активации твердых веществ при виброударном измельчении» отвечает требованиям п.п. 9, 10, 12 «Порядка присуждения научных степеней и присвоения ученого звания старшего научного сотрудника», относящимся к диссертациям на соискание степени доктора технических наук, а соискатель Светкина Елена Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.08 - «Процессы и оборудование химической технологии».

Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник
Института проблем машиностроения
им. А. Н. Подгорного НАН Украины
доктор технических наук, профессор



Б. А. Трошенькин

Подпись Б. А. Трошенькина удостоверяю:
Ученый секретарь ИПМаш НАН Украины
кандидат технических наук



Н. М. Курская