

## ВІДГУК

офіційного опонента д.т.н., проф. Атаманюка В.М. на дисертаційну роботу Светкіної Олени Юріївни «**Закономірності активації твердих речовин при віброударному подрібненні**», представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології

### **Актуальність теми.**

Активація твердих матеріалів при віброударному подрібненні знаходить все більш широке застосування і є одним із способів прискорення фізико-хімічних процесів. Вона вже вийшла з рамок лабораторних досліджень і використовується як метод інтенсифікації технологічних процесів або як спосіб зниження технологічних параметрів режиму обробки мінеральної сировини. Активація подрібненням стає основою принципово нових технологічних процесів, коли допоміжна операція стає основною.

Єдиною перешкодою на шляху широкого застосування активації твердих речовин під час їх подрібнення є відсутність серійного виробництва надійних високопродуктивних апаратів – механохімічних активаторів або активаторів-подрібнювачів, а також відсутність наукових основ теорії, що враховує структурні зміни властивостей на макро-, мікро-, і нанорівні та їх вплив на подальший процес отримання речовин із заданими властивостями. Тому дисертаційна робота, присвячена вивченню закономірностей процесу структурних перетворень твердих речовин та їх активації під час віброударного подрібнення, є актуальною.

Актуальність теми роботи підтверджується ще й тим, що вона пов'язана з виконанням держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України: «Розробка високоефективних технологій для одержання тонкодисперсних керамічних порошків у вертикальному вібраційному млині» (ДР № 0194U023300); «Розробка процесів помелу порошків безкисневих оксидних сполук у вертикальному вібраційному млині із застосуванням поверхнево-активних речовин і легуючих добавок» (ДР № 01910041833); «Теоретичні основи дезінтеграції структурних зв'язків порід» (ДР № 0198U005628); «Дослідження

механохімічних процесів при віброударному подрібненні кераміки та розробка теоретичних основ обґрунтування і розрахунку параметрів навантаження» (ДР № 0102U003021); робота, виконана за завданням 09.08 програми МНТК «Порошкова металургія»: «Дослідження процесу подрібнення та отримання порошків з ковких металевих матеріалів» (ДР № 01.9.10 015647); а також роботи, виконані за рішенням конкурсної комісії Державного фонду фундаментальних досліджень: «Механохімічні ефекти при віброударному руйнуванні матеріалів» (ДР № 0193U027871), «Експериментальні дослідження і розробка теорії отримання карбідосталі із заданими властивостями шляхом активації та подрібнення вихідних матеріалів при віброударному навантаженні» (ДР № 0194U023302), «Динаміка взаємодії і кінетика диспергування сипкого середовища під впливом системи мас у полі вертикальної вібрації» (ДР № 0104U000779), «Розвиток теорії ударних процесів за наявності шару сипкого матеріалу» (ДР № 0106U001382), «Вивчення властивостей сорбентів, одержаних з продуктів спалювання вугілля» (ДР № 0111U006347), де здобувач проводила дослідження у рамках окремих напрямів.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.**

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі Светкіної О.Ю. є високою й базується на критичному аналізі літературних джерел за даною проблемою, гармонійній постановці мети і задач дослідження, використанні сучасних методів дослідження, зіставленні і критичному аналізі отриманих результатів у порівнянні з результатами інших дослідників, та якісному формулюванні отриманих висновків. Теоретичні та експериментальні дослідження виконано з використанням сучасного математичного апарату, комплексу сучасних теоретичних, фізичних методів, що включають оптичну і електронну мікроскопію, рентгенографічний рентгенофазний та термічний аналізи, ІЧ-спектроскопію, ядерно-гамарезонансну (мессбауерівську) – спектроскопію, вимірювання усередного діаметра частинок на лазерному гранулометографі,

потенціометричні титрування, експериментальні дослідження проводили на віброударному млині. Отримані результати перевірені шляхом проведення експериментальних досліджень, що підтверджує обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій сформульованих в дисертаційній роботі.

### **Достовірність результатів досліджень.**

Достовірність результатів дисертаційного дослідження забезпечується коректною постановкою і вирішенням завдань з використанням апробованих фундаментальних положень хімії та фізики твердого тіла, закономірностей процесів збагачення корисних копалин; методів математичної статистики; експериментальними дослідженнями з подрібнення мінералів, з подальшим вивченням зміни їх властивостей методами фізико-хімічного аналізу. Розбіжність теоретичних результатів і експериментальних досліджень не перевищує 15%. Наукові результати здобувача успішно використані під час створення нових технологій переробки вугілля на підприємствах України.

**До основних нових наукових здобутків автора необхідно віднести наступне.** Автором вперше:

– доведено теоретично і підтверджено експериментально, що підвищення адсорбційних властивостей твердих матеріалів при віброударному подрібненні прямопропорційне величині роботи механоемісійних потоків, що утворюються під час віброударного подрібнення в тріщинах, за рахунок вибіркового поглинання віброударної енергії кожним з них;

– встановлена закономірність, що в результаті активації твердих речовин при віброударному подрібнюванні відбуваються зсувні напруження, які сприяють утворенню метастабільних модифікацій, що відрізняються від стабільних типом деформації вихідної структури і іншим варіантом зміщення атомів у порівнянні з вихідною модифікацією;

– експериментально встановлена закономірність між зміною механоемісійних властивостей поверхні від швидкості співударіння та інтенсивності взаємодії тіл, які подрібнюють матеріал у молотній камері;

– встановлена закономірність між ефективністю адсорбційних процесів, таких як флотація, і спрямованою зміною кристалохімічних параметрів мінералів шляхом їх подрібнення у віброударному млині при наступних оптимальних параметрах: амплітуда коливань камери – 0,007 м, частота – 17 Гц, ефективна робота виходу електронів –  $4,2 \pm 0,1$ В;

– отримала подальший розвиток теорія механоактивації, яка полягає у виникненні об'ємної іонізації за рахунок позитивного чи негативного подвійного електричного шару, утвореного зарядом адсорбованих частинок, які знаходяться всередині об'єму речовини, що збільшує роботу виходу електронів, яка прямопропорційна дозі віброударної дії та інтенсивності співударіння;

– обґрунтовано перспективний метод одержання композиційних матеріалів з підвищеними адсорбційними властивостями, що полягає у віброударному навантаженні мінералів при подрібненні;

– доведено теоретично і підтверджено експериментально, що селективне вилуговування і екстракція мінералів підвищуються під впливом кристалохімічних і структурних факторів, що виникають вибірково при віброударній активації, які приводить до скорочення витрати розчинника;

– доведено, що віброударна активація вугілля у водному середовищі призводить до поліпшення показників водовугільних суспензій (ВВС), таких як зниження температури замерзання суспензій;

– отримано нові фізико-хімічні уявлення про механізм термічного розкладання композиційних матеріалів, що містять активовані добавки, одночасно за двома напрямками: радикально-ланцюговому і іонно-молекулярному.

– знайшли подальший розвиток уявлення про механізм флотації з урахуванням спрямованої зміни електрофізичних і магнітних властивостей в процесі віброударної активації за рахунок електронно-діркових переходів і утворення нової фази складного твердого розчину, що впливають на вільну енергію поверхні мінералів.

### **Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.**

Дослідженні здобувачем закономірності активації під час віброударного подрібнення полягає: в обґрунтуванні і підтвердженні існування ефекту об'ємної іонізації віброударної активації мінералів, яка приводить до появи вільних електронів і збільшенні роботи їх виходу; у встановленні закономірності впливу віброударної активації на «міцну» хемосорбцію, відповідальну за підвищену реакційну здатність активованих мінералів, а також на зміну фізико-хімічних, електрофізичних, магнітних і механоемісійних властивостей матеріалів; у встановленні нових принципів інтенсифікації та створення різних композиційних матеріалів одночасно за двома напрямками: радикально-ланцюговому і іонно-молекулярному. Ці теоретичні та експериментальні закономірності в комплексі з розробленою методикою визначення раціональних складів є науковою основою для вдосконалення та інтенсифікації процесу сепарації мінералів.

**Практичне значення** роботи полягає у створенні нових технологічних процесів збагачення бідних руд та утилізації відходів гірничо-збагачувальних підприємств, заснованих на віброударній активації мінералів, яка підвищує швидкість хімічних реакцій, що протікають з передачею електрона через тверде тіло і яка веде до зниження втрат металів з хвостами флотації; в направленій зміні фізико-хімічних, електрофізичних, магнітних і механоемісійних властивостей тонкодисперсних мінеральних систем, що приводять до інтенсифікації процесу сепарації в різних середовищах і режимах; у стабілізації водовугільних суспензій шляхом віброударної активації вугілля в різних режимах і середовищах; у створенні нових технологічних принципів синтезу композиційних матеріалів і каталізаторів, що забезпечують реакційну здатність по двох напрямках одночасно: радикально-ланцюговому і іонно-молекулярному; у підвищенні ефективності існуючих і в створенні нових ефективних коагулянтів очищення стічних шахтних вод широкого діапазону дії, включаючи

очищення радіоактивних вод; в створенні високоефективних і дешевих стабілізаторів для термостійких і вогнестійких композиційних матеріалів, а також каталізаторів очищення димових газів.

Результати дисертаційної роботи використано під час розробки нормативної документації: «Технологічний регламент на процес помелу порошків безкисневих і оксидних сполук у вертикальному вібраційному млині» (ДР № 01910041833), який використано в лабораторії конструктивної кераміки і вогнетривів НТУ «ХПІ» (м. Харків, акт від 12 жовтня 2004 р.). «Рекомендації щодо використання активації вугілля з метою приготування водовугільних суспензій під час віброударного подрібнення» в ТзОВ «АНА-ТЕМС» (м. Дніпропетровськ, акт впровадження від 17 вересня 2014 р.). «Рекомендації по використанню попередньої активації вугільних шламів при віброударному подрібненні в процесі селективної флокуляції» в Інституті Геотехнічної механіки НАН України (м. Дніпропетровськ, акт впровадження від 13 травня 2015 р.). Результати дисертації також використовуються для контролю якості мінеральної сировини по електропровідності в ПП «Укрпромсерт» (м. Дніпропетровськ, акт впровадження від 10 вересня 2014 р.), а також у навчальному процесі Державного ВНЗ «НГУ» (м. Дніпропетровськ, акт впровадження від 6 жовтня 2014 р.), під час проведення науково-дослідної роботи студентів.

#### **Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.**

Основний зміст дисертації відображено у 70 наукових працях, з яких: 44 – у наукових фахових виданнях України (1 – у міжнародній науко-метричній базі), 7 – у іноземних періодичних фахових виданнях, 5 – патенти Росії та України, 9 – у матеріалах конференцій.

Автореферат ідентичний за змістом з основними положеннями дисертації і достатньо повно відображає основні її наукові результати, що отримані здобувачем.

#### **Оцінка змісту дисертаційної роботи:**

Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків,

списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 326 сторінок; з них 149 рисунків по тексту; 2 рисунка на 2 окремих сторінках; 76 таблиці по тексту; 2 таблиці на 2 окремих сторінках; список використаних джерел із 280 найменувань на 30 сторінках, 8 додатків на 16 сторінках.

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовані мета і задачі дослідження, об'єкт, предмет та ідея роботи, відображена наукова новизна і основні результати, наведені положення, що виносяться на захист, а також дані щодо апробації й публікації досліджень.

**У першому розділі** наведений критичний аналіз джерел літератури щодо сучасного стану та перспектив основних методів механоактивації і активаторів-подрібнювачів лабораторного та промислового типів для вивчення та практичного використання ефектів, які проявляються при диспергування, а також механоактиваторів, спеціально призначених для прискорення тих чи інших технологічних процесів. На підставі аналізу науково-технічних даних встановлено, що закономірності механічних властивостей тіл від їх хімічного складу і структури та фізико-хімічних факторів, таких як температура, адсорбційній та хімічний вплив зовнішнього середовища повністю не відповідають новим експериментальним даним. У зв'язку з цим, розвиток теоретичних основ віброударної активації, як одного з методів одержання матеріалів із заданими властивостями, а також вибір параметрів подрібнення, що забезпечують максимальну зміну фізико-хімічних властивостей твердих речовин, є актуальною науково-практичною проблемою, яку вирішує дисертаційна робота.

**У другому розділі** обґрунтовано вибір раціональних параметрів віброударного млину під час активації твердих речовин, описані використані матеріали в процесі активації-подрібнення, методики проведення експериментів, а також отримані експериментальні дані, результати кінетичних досліджень під час подрібнення твердих речовин різних структур.

**Третій розділ** присвячено розгляду особливостей активації твердих речовин в віброударному млині, результати, отримані на основі теорії

подібності й аналізу розмірностей, тобто критерії об'ємного поверхневого руйнування, а також розвитку основ теорії активації, яка полягає в тому, що при віброударному впливі на матеріали складної структури виникає об'ємна іонізація, тобто у виникненні позитивного або негативного подвійного електричного шару, утвореного зарядом адсорбованих з обсягу частинок, і збільшує роботу виходу електронів, яка прямопропорційна швидкості співударяння та інтенсивності взаємодії тіл, які подрібнюють матеріал у молотній камері.

**У четвертому розділі** проведено аналіз експериментальних даних і порівняння отриманих результатів з теорією механоактивації твердих матеріалів під час віброударного навантаження. Показано і доведено, що під час віброударного подрібнення мінералів в момент удару утворюються локальні ділянки, на яких відбувається вихід домішок. Для переконливості доказів існування поверхневої та об'ємної іонізації автором проведено розщеплення польового шпату у вакуумній камері скануючого електронного мікроскопа, забезпеченого рентгеноспектральним аналізатором. Це дало змогу дати кількісну характеристику інтенсивності механоемісійних потоків у тріщині.

**У п'ятому розділі** дисертації показано вплив віброударного подрібнення мінералів на процес їх збагачення, а також доведено, що у процесі віброударної активації мінералів відбувається зміна параметрів кристалічної решітки. Доведено, що процеси флотації і коагуляції тісно пов'язані з явищем адсорбції. Під час віброударної активації відбувається зміна властивостей мінералів, в результаті утворення розломів або по гранях, або між гранями, причому це дає змогу регулювати технологічні режими і параметри подрібнення. Обґрунтовано, що під час віброударної активації мінералів відбувається утворення «міцної» форми хемосорбції, що дає змогу проводити процес флотації ефективно і селективно.

**У шостому і сьомому розділах** розглянуто застосування віброударної активації в промисловості та перспективи її розвитку. Внаслідок використання віброударної активації матеріалів стало можливим отримати:



– каталізатори на основі окиснених кварцитів і польового шпату, які відрізняються тим, що при відносній дешевизні компонентів можливо отримати властивості, аналогічні молібдено-ванадієвим. Більше того, отримані таким чином каталізатори відрізняються тим, що легко регенеруються і дають змогу уникнути "ванадієвої" корозії.

– механохімічна активація мінералів приводить до зміни енергетичних характеристик вихідного матеріалу. Зміна фізико-хімічної структури пов'язана з утворенням активних частинок, які є інгібіторами процесу руйнування полімерних композицій. Таким чином, методом активації мінералів під час віброударного подрібнення можна отримати наповнювач-стабілізатор для композиційних матеріалів на основі полівінілхлориду, який є більш ефективними, ніж широко застосовуваний у промисловості стабілізатор на основі карбонатів.

Висновки до розділів та за результатами роботи сформульовані достатньо чітко та відповідають змісту дисертаційної роботи.

#### **Зв'язок докторської дисертації з кандидатською**

Положення та висновки, захищені здобувачем у кандидатській дисертації, в тексті докторської дисертації відсутні.

#### **По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:**

1. В дисертаційній роботі необґрунтовано чому з ростом технологічного зазору  $\Delta$  між кришкою і мелючими тілами співвідношення  $N/N_{\max}$  спочатку зростає до 20 мм, а після 35 мм зменшується (рис. 2.4).
2. З тексту дисертації незрозуміло, чому енергонапруження за амплітуди  $A=7\text{мм}$ , частоти 100 Гц і  $\Delta=25\text{мм}$  для порівняння, прийнято за одиницю.
3. Автор стверджує, що під час подрібнення зростає кількість адсорбованої вологи (стор. 66), однак під час подрібнення зростає температура тому кількість адсорбованої вологи повинна була б зменшуватися. Кількість вологи у камері є незначною і визначається відносною вологістю повітря.

4. Із табл. 2.16 незрозуміло чому за співвідношення мас  $1/20$ , діаметру куль  $0,006\text{м}$  та середнього діаметру подрібненого матеріалу  $0,77\text{мкм}$  питома поверхня становить  $1534,26\text{ см}^2/\text{г}$ , а за діаметра  $0,63\text{мкм}$  (частинки дрібніші) питома поверхня –  $1066,18\text{ см}^2/\text{г}$ .
5. На стор. 82 автор стверджує, що оптимальною частотою є  $100\text{ с}^{-1}$ , тобто  $100\text{ Гц}$ , незрозуміло, чому автором обрана частота вимушених коливань  $16\text{ Гц}$ , якщо ця частота не досліджувалась.
6. Автор використовує метод визначення питомої поверхні подрібненого матеріалу запропонований Дерягіном. Цей метод є придатним для частинок, які не мають тріщин і внутрішньої пористості. З тексту дисертації невідомо, чи всі досліджувані об'єкти є непористими.
7. В математичних викладках (3.1) – (3.12) не враховуються форма частинок і їх адгезійні властивості. Незрозуміло чому  $A$  і  $B$  є універсальним постійними для частинок різної форми і різними адгезійними властивостями.
8. Застосування закону Нав'є – Стокса для подрібненого порошку необхідно обґрунтувати, все таки між рідинами і порошковими матеріалами є велика різниця.
9. Автором отримані розрахункові залежності для визначення критеріїв об'ємного і поверхневого руйнування твердих тіл (3.49) і (3.50). Однак, в роботі відсутня перевірка достовірності цих залежностей.
10. В дисертаційній роботі наводиться велика кількість розрахункових залежностей, приналежність яких автору, не доведена. Необхідно було б чітко відзначити, які залежності належать автору, а які є відомими.
11. На завершення роботи доцільно було б навести економічну оцінку отриманих результатів.

Вказані зауваження не мають принципового характеру та не знижують загальної цінності роботи.

## ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Светкіної Олени Юріївни «Закономірності активації твердих речовин при віброударному подрібненні» за своїм змістом відповідає паспорту спеціальності 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв’язує важливу наукову проблему, суть якої полягає в розвитку теоретичних закономірностей та визначення домінуючих параметрів впливу на процес віброударної активації, як одного з методів одержання матеріалів із заданими властивостями, а також вибір технологічних параметрів та обладнання вібраційного подрібнення для забезпечення підвищення ефективності процесу. Дисертаційна робота відповідає вимогам п. п. 9, 10, 12 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, щодо докторських дисертацій, а здобувач Светкіна Олена Юріївна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології.

Офіційний опонент  
завідувач кафедри хімічної інженерії  
Національного університету  
«Львівська політехніка»  
доктор технічних наук, професор

Атаманюк В.М.

Підпис проф. Атаманюка В.М.  
засвідчую:

Вчений секретар  
Національного університету  
„Львівська політехніка“



Брилинський Р.Б.