

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

**СВЕТКІНА ОЛЕНА ЮРІЇВНА**

*Светкіна*

УДК 544.032:66.02:622.73 (043.5)

**ЗАКОНОМІРНОСТІ АКТИВАЦІЇ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН ПРИ  
ВІБРОУДАРНОМУ ПОДРІБНЕННІ**

Спеціальність: 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі гірничих машин та інжинірингу Державного вищого навчального закладу «Національний гірничий університет» Міністерства освіти і науки України, м. Дніпропетровськ.

**Науковий консультант:**

доктор технічних наук, професор  
**Франчук Всеволод Петрович**,  
Державній вищій навчальний заклад  
«Національний гірничий університет»,  
м. Дніпропетровськ, професор кафедри  
гірничих машин та інжинірингу

**Офіційні опоненти:**

доктор технічних наук, професор  
**Атаманюк Володимир Михайлович**,  
Національний університет «Львівська  
політехніка», м. Львів, завідувач кафедри  
хімічної інженерії

доктор технічних наук, професор  
**Склябінський Всеволод Іванович**,  
Сумський державний університет, м. Суми,  
завідувач кафедри процесів та обладнання  
хімічних та нафтопереробних виробництв

доктор технічних наук, професор  
**Трошенькін Борис Олександрович**,  
Інститут проблем машинобудування  
ім. А.М. Підгорного, м. Харків, провідний  
науковий співробітник відділу моделювання та  
ідентифікації теплових процесів

Захист відбудеться « 18 » грудня 2015 р. о 10<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.64.050.05 Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»

Автореферат розіслано « 13 » листопада 2015 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої  
ради



Литвиненко О.А.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Процес подрібнення – фізико-хімічний процес збільшення потенційної енергії речовини і підвищення хімічної активності, а також зміни поверхневих властивостей частинок, що характеризуються магнітною проникністю, питомим електричним зарядом, діелектричною проникністю, тощо.

Останнім часом в цілій низці галузей науки і виробництва велика увага приділяється дослідженню та практичній реалізації ефекту механоактивації, зокрема віброактивації. У хімічній промисловості особливої доцільності набуває завдання спрямованого синтезу каталітично активних твердих речовин заданого складу і будови, які є в той же час і каталізаторами окислення таких компонентів димових газів як  $\text{SO}_2$  і  $\text{NO}_x$ , отримання перспективних композиційних матеріалів із заданими властивостями і надпровідників. В порошковій металургії цей процес призводить до поліпшення технологічних параметрів пресування і спікання порошку. У гірничій промисловості активація подрібненням дозволяє підвищити ефективність переробки корисних копалин, удосконалити технологічні схеми збагачення руд. Механохімічна активація в комплексі з високопродуктивним обладнанням відкриває перспективу вирішення проблеми відвалів перероблених руд. Одночасно в них міститься величезна кількість кольорових, рідкісних і благородних металів, виділення яких при даному рівні розвитку технології збагачення є економічно недоцільним.

Таким чином, активація твердих речовин при віброударному подрібненні є способом інтенсифікації фізико-хімічних процесів. Однак існуючі млини потребують подальшого удосконалення у напрямку підвищення ступенів активації матеріалів і продуктивності. Активація, яка відбувається у віброударному млині під час подрібнення, здатна змінити фізико-хімічні властивості матеріалів, проводити твердофазні реакції, підвищити швидкість флоатації і вихід корисних компонентів. Одночасно, широке використання методів віброударної активації стимулює вдосконалення теорій, що враховують структурні зміни властивостей на макро-, мікро- і нанорівні, і їх вплив на подальший процес віброактивації.

У зв'язку з вищевикладеним, розвиток 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, є актуальною науково-практичною проблемою, яку вирішує дисертаційна робота.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі гірничих машин та інжинірингу ДВНЗ «Національний гірничий університет» відповідно до завдань держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України: «Розробка високоефективних технологій для одержання тонкодисперсних керамічних порошоків у вертикальному вібраційному млині» (ДР № 0194U023300);

«Розробка процесів помелу порошоків 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 «По-рошкова металургія»: «Дослідження процесу подрібнення та отримання порошоків 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.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дослідження є встановлення закономірностей процесу активації твердих речовин при віброударному подрібненні шляхом одержання матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями.

Досягнена мета реалізована при поставноці наступних задач:

- визначення раціональних параметрів віброударного млину при подрібненні-активації;
- дослідження закономірностей: зміни фізико-хімічних та механоемісійних процесів при подрібненні твердих речовин у віброударному млині та адсорбційних властивостей при активації твердих матеріалів від параметрів віброударного млина при подрібненні-активації, а також фазове перетворення симетричних високотемпературних фаз у структурно близькі низькотемпературні від середнього діаметра активованих частинок;
- експериментальне підтвердження явища об'ємної іонізації, яке виникає при подрібненні твердого тіла у віброударному млині;
- розвиток теорії активації, спрямованої на зміну фізико-хімічних властивостей твердих речовин різної структури;
- одержання каталізаторів і коагулянтів в результаті застосування віброударного навантаження;
- дослідження впливу активованих добавок на термостабільність і вогнестійкість полівінілхлоридних композиційних матеріалів;
- розробка рекомендацій щодо використання попередньої активації вугілля, та вугільних шламів при віброударному подрібненні в процесі селективної флокуляції, приготування водовугільних суспензій при віброударному подрібненні і практичне використання отриманих результатів.

*Об'єктом дослідження* є процес активації твердих речовин за рахунок подрібнення у віброударному млині.

*Предмет дослідження* – закономірності та параметри процесу віброударної активації твердих речовин, що забезпечують спрямовані зміни фізико-хімічних і механоемісійних властивостей продуктів подрібнення для одержання каталізаторів, коагулянтів, стабілізуючих добавок, селективної зміни сепараційних ефектів.

**Методи досліджень.** При виконанні дисертаційної роботи використовувались експериментальні фізичні та хімічні методи аналізу. Кінетичні параметри процесів подрібнення визначались за допомогою вимірювання середнього діаметра частинок на лазерному гранулометрі "SK LAZER MICRON SIZER" і питомої поверхні методом Дерягіна. Хімічний і фазовий склад подрібнених частинок досліджувався за даними рентгеноструктурного фазового аналізу, оптичної мікроскопії. Механоемісійні властивості вивчали за допомогою мас-спектрометрії. Фізико-хімічні властивості досліджувались шляхом використання комплексу сучасних теоретичних, фізичних методів: електронна мікроскопія, рентгенографічний, термічний аналізи, ІЧ-спектроскопія, ЯМР-спектрометрія, потенціометричне титрування. Випробування каталізаторів здійснювалось в проточно-циркуляційній установці. Оцінювання стабілізуючого ефекту активації в композиційних матеріалах виконували за допомогою УФ-спектроскопії. Визначення фізико-хімічних і фізико-механічних показників композиційних матеріалів виконували за стандартними методами: руйнівне напруження при розтязі і відносне подовження згідно з ГОСТ 11262-80; водопоглинання – згідно з ГОСТ 4650-80; теплостійкість за Віка – згідно з ГОСТ 15088-83; руйнівне напруження при стисканні – згідно з ГОСТ 4651-82; твердість за Брінеллем – згідно з ГОСТ 4670-91. Експериментальні дослідження виконувалися за створеними оригінальними методиками з використанням обчислювальної техніки, методом подібності і аналізу розмірностей, застосуванням програмних продуктів MathCad.

Вірогідність отриманих даних перевірена статистичними методами порівняння експериментальних і теоретичних результатів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Наукова концепція роботи полягає у розвитку теорії активації твердих речовин при віброударному подрібненні для одержання нових композиційних матеріалів, каталізаторів, надпровідників із заданими властивостями, а також підвищення ступеня розкриття та селективності сепарації:

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

– вперше 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 вихідної модифікацією;

- вперше експериментально встановлена закономірність між зміною механо-емісійних властивостей поверхні від швидкості співударіння та інтенсивності взаємодії тіл, які подрібнюють матеріал у помольній камері;

- вперше встановлена закономірність між ефективністю адсорбційних процесів, таких як флотація, і спрямованою зміною кристалохімічних параметрів мінералів шляхом їх подрібнення у віброударному млині при наступних раціональних 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;

- 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;

- показано, 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.

**Практичне значення отриманих результатів** для хімічної галузі полягає: у розробці нової технології одержання каталізаторів очищення димових газів від  $\text{SO}_2$  в парогазових умовах, новизна яких підтверджена патентами (Патенти №№ 2040964, 2089289, 2111051, 2111790, Російська Федерація); у інтенсифікації процесів вилуговування та екстракції при виділенні цінних компонентів з руд, що містять рідкоземельні елементи, за рахунок зміни кристалохімічних параметрів. Створені нові композиційні матеріали (Патент № 59929А, Україна), що відрізняються термостійкістю, за рахунок введення до їх складу активованих добавок, що пригнічують процес термічного розкладання (за механізмами: вільно-радикальним та іонно-молекулярним). А також для гірничо-збагачувальної галузі полягає: у створенні

методики спрямованої зміни адсорбційних властивостей твердих матеріалів і сепараційних ефектів в різних середовищах для одержання матеріалів із заданими властивостями та інтенсифікації процесу збагачення тонковкраплених руд, заснованого на віброударному подрібненні мінералів; у розробці технології приготування ВВС шляхом спільної активації системи «вугілля–вода» при віброударному подрібненні, яка забезпечує підвищення стабілізації, а також призводить до поліпшення показників водовугільних суспензій; у створенні нових технологічних принципів селективної флокуляції, що забезпечують підвищення ступеня вилучення корисного компонента.

Результати дисертаційної роботи використано при розробці нормативної документації: «Технологічний регламент на процес помелу порошоків 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 по використанню активації вугілля з метою приготування водовугільних суспензій при віброударному подрібненні» в ТОВ «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 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.), при проведенні науково-дослідної роботи студентів.

**Особистий внесок здобувача.** Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримано здобувачем особисто. Серед них: розробка теорії віброударної активації мінералів (явища об'ємної іонізації), шляхи передачі енергії на молекулярному рівні, аналіз та узагальнення сучасних досліджень в області механохімії; формулювання мети, наукових положень і постановка завдань досліджень; створення нових принципів інтенсифікації процесу сепарації мінералів, а також створення композиційних сполук, що застосовуються в різних галузях промисловості, каталізаторів очищення димових газів; експериментальне підтвердження теоретичних висновків з питання віброударної активації мінералів; вивчення фізико-хімічних, електрофізичних, магнітних і механоемісійних властивостей активованих мінералів методом віброударного навантаження; закономірності зміни активаційних властивостей матеріалів від раціональних параметрів подрібнення у віброударному млині; розробка методики розрахунку визначення оптимальних складів композитів від режиму віброударного подрібнення.

**Апробація результатів досліджень.** Основні положення дисертації доповідалися й обговорювалися на: Eighth International Conference on Fracture (м. Київ, 1993 р.); 1-а і 2-а конференції в порівнянні різних видів подрібнювачів (м. Одеса, 1993, 1994 рр.); Міжнародна науково-технічна конференція «Теорія і

практика процесів подрібнення і поділу» (м. Одеса, 1995 р.); наукова школа країн СНД «Вібротехнологія-95», комплекс міжнародних наукових заходів «Вібротехнологія-2001», щорічна Міжнародна наукова школа «Вібротехнологія-2002», «Вібротехнологія-2012» (м. Одеса, 1995, 2001, 2002, 2012 рр.); VI Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми та перспективи створення і впровадження нових ресурсо- та енергоощадних технологій, обладнання в галузі харчової і переробної промисловості» (м. Київ, 1999 р.); Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми механіки гірничо-металургійного комплексу» (м. Дніпропетровськ, 2002 р.); I наукове читання «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» (м. Харків, 2001 р.); VI Міжнародна науково-практична конференція «Вода: проблеми та рішення» (м. Дніпропетровськ, 2002 р.); «Неделя горняка» (г. Москва, 1999, 2002, 2003, 2010 гг.); IV та V конгрессы обогатителей стран СНГ (г. Москва, 2001, 2005 гг.); Четвертий міжнародний симпозіум «Якість-2005» (м. Партеніт, 2005 р.); IV, V Міжнародна науково-практична конференція «Школа підземної розробки» (м. Ялта, 2010, 2011 рр.), а також на наукових семінарах та міжнародних конференціях ДВНЗ «НГУ» (1998 – 2014 рр.).

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

**Обсяг і структура дисертації.** 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 рисунки на 2 окремих сторінках; 76 таблиці по тексту; 2 таблиці на 2 окремих сторінках; список використаних джерел із 280 найменувань на 30 сторінках, 8 додатки на 16 сторінках.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

**У вступі** обґрунтовано актуальність та доцільність дисертації, сформульовано її мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичну значущість роботи.

**У першому розділі** наведені відомості про основні методи активації твердих речовин. Диспергування твердих тіл – їх подрібнювання до частин необхідного розміру – здійснюється для підвищення швидкості гетерогенних процесів. Залежно від природи матеріалу і характеру його використання до подрібнювання висувають різноманітні вимоги з дисперсності, чистоти, збереження кристалів та ін. Для більш повного вилучення рудного мінералу необхідно підвищити селективність процесу подрібнювання (ступінь розкриття) і контрастність розділюваних мінералів.

Диспергування застосовують у хімічній, гірничорудній, цементній, вугільній, скляній, харчовій, фармацевтичній, лакофарбовій промисловості, при виробництві металокераміки, магнітних матеріалів, вибухових речовин, порохів тощо. Практичні і теоретичні проблеми процесу дроблення і подрібнювання



розглянули у своїх роботах П.Р. Риттингер, Ф. Кік, Г.А. Ходаков, П.М. Сиденко, Р. Гийо, В.А. Олев-ський, В.В. Товаров, Ф.С. Бонд, В.П. Франчук, П.Ф. Овчинников, В.В. Болдирєв, Г.Е. Аввакумов, П.Ю. Бутягин та інші.

В основі механічного оброблення твердих речовин полягають не тільки фізичні, але й хімічні явища. Головною проблемою активації є рішення двох основних задач:

– дослідження хімічних процесів, що відбуваються в момент механічної дії на речовину;

– вивчення впливу попереднього механічного оброблення на реакційну здатність твердих речовин.

Показано, що виконання механічної активації в млинах – найбільш поширена операція в механохімії. Це зумовлено, по-перше, відносною простотою виконання експерименту і, по-друге, тим інтересом, який проявляють до механохімії технологи, оскільки млин – один із найбільш поширених апаратів для здійснення механічного впливу на речовину. Разом з тим і механіка, і фізика процесів, що відбуваються в таких апаратах, досі залишаються предметом численних досліджень. Велика частина цих досліджень присвячена оптимізації стадії подрібнення для одержання максимальної поверхні твердої речовини при мінімальних витратах енергії.

Проаналізовано значення процесу подрібнення в області гравітаційного збагачення, для якого параметр фізичних властивостей сировини і вміст цінного компонента можна змінювати (при підготовці до збагачення) тільки шляхом дроблення і подрібнювання, оскільки значення густини мінералів незмінні. Флотація – приклад процесу, для якого характеристики сировини можна змінювати у певних межах шляхом дроблення і подрібнювання.

На підставі аналізу науково-технічних даних встановлено, що закономірності механічних властивостей тіл від їх хімічного складу і структури, і 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** проаналізовано процес активації твердих речовин, що відбувається при їх подрібненні у вертикальному віброударному млині (МВВ), обґрунтовано методику та вибір раціональних параметрів активації, описано використані матеріали для подрібнення, а також методику проведення експериментів, наведено результати кінетичних досліджень подрібнення твердих речовин у МВВ.

Залежно від ступеня заповнення камери молотильними тілами відбувається взаємодія тільки з днищем або з днищем і кришкою. Ефективність подрібнення залежить від синхронності співудару і величини ударних імпульсів. Для

досліджень використано вертикальний вібраційний млин, особливістю якого є ударна взаємодія між камерою і технологічним навантаженням, що відбувається під час його роботи.

Оскільки для механохімічних змін необхідна енергія, то одним з

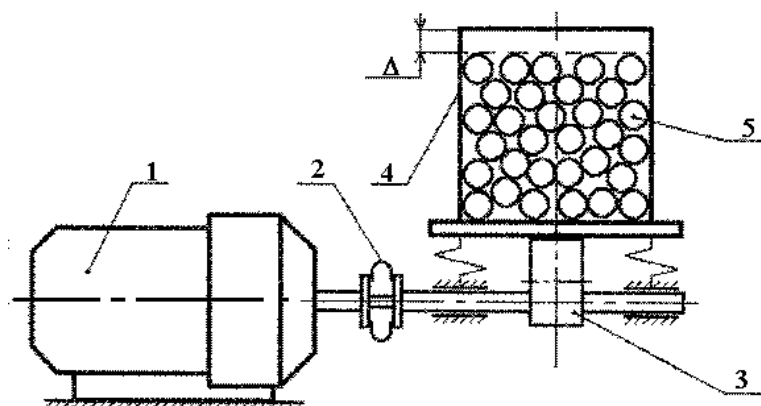


Рисунок 1 – Схема експериментальної установки: 1 – електродвигун; 2 – муфта; 3 – жорсткий ексцентриковий віброзбудник; 4 – молольна камера; 5 – молольні тіла

параметрів, яким технологічно можливо управляти, є зазор між кришкою камери і технологічним навантаженням. Налаштування даного зазора забезпечує максимальну дисипацію енергії, тому для процесу віброударної активації мінералів забезпечується максимальна швидкість співудару молотильними тілами. Експериментальна частина досліджень виконувалася на

лабораторному МВВ з жорстким ексцентриковим приводом, схема якого показана на рис. 1. Електродвигун 1 через пелюсткову муфту 2 передає обертання на віброзбудник 3. Який передає молольній камері 4 гармонійні коливання уздовж вертикальної осі. Амплітуда коливань камери становила 0,007 м, частота – 16 Гц. Величина технологічного зазору ( $\Delta$ ) – це відстань між шаром молотильних тіл 5 і верхньою кришкою молольної камери 4 (в статиці), яка вибиралася такою, що при зазначених параметрах коливань забезпечувало, згідно з розрахунками, максимальну швидкість співудару і інтенсивність взаємодії молотильних тіл у молольній камері.

Швидкість співудару визначається за формулою

$$V_{\text{співуд}} = a \times \omega + \sqrt{2g\Delta}, \quad (1)$$

де  $a$  – амплітуда;  $\omega$  – частота;  $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ ;  $\Delta$  – технологічний зазор, м.

У таблиці 1 надано величини технологічного зазору, що встановлюються при віброударній активації мінералів і відповідні швидкості співудару, розраховані за формулою (1).

Таблиця 1 – Закономірність між технологічним зазором  $\Delta$  та швидкістю співудару  $V_{\text{співуд}}$

$\Delta$ , м	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
$V_{\text{співуд}}$ , м/с	0,555	0,654	0,738	0,812	0,879

Величина технологічного зазора  $\Delta$  підібрана експериментально (0,025 м), оскільки подальше збільшення зазору не бажано у зв'язку з порушенням співвідношення між молотильними тілами і масою подрібнюваного матеріалу.

На підставі досліджень, основним параметром оптимізації обрано

швидкість співудару, що виникає при прямолінійних коливальних рухах у вертикальній площині із заданою амплітудою (7 мм) і частотою (16 Гц). В експериментах з механоактивації мінералів використовували лабораторний МВВ з питомою потужністю  $N = 394,7 \text{ кВт/м}^2$ .

Помел матеріалів у МВВ приводить до утворення частинок високого ступеня дисперсності ( $d_{\text{ср}} = 1\text{--}2 \text{ мкм}$ ). На основі рентгенофазного і рентгеноструктурного аналізів виявлені кінетичні закономірності подрібнювання залежно від типу і розміру млина, форми, розмірів і щільності молоткових тіл, співвідношення маси молоткових тіл і матеріалу, що розмелюється ( $n$ ), твердості, крихкості матеріалів і інших факторів.

Середній розмір подрібнених зерен визначається за даними лазерного гранулометра "SK LAZER MICRON SIZER". Для визначення константи диспергування застосовувано спосіб оцінювання дисперсності порошків – за питомою поверхнею, що є зручною характеристикою дисперсності. В основу методу покладена розвинута Б.В. Дерягіним теорія течії розрідженого газу через систему твердих куль, коли довжина пробігу молекул газу багато більше відстані між кулями (кнудсенівський режим течії).

Подрібнювання матеріалів здійснюється в чотирьох режимах, змінюючи діаметр куль і співвідношення мас ( $n$ ). За результатами обмірюваних значень питомої поверхні активованих порошків і середнього діаметру одержуваних частин вибрано кращий режим подрібнювання. Після вибору раціональних параметрів подрібнювання детально проаналізовано процеси подрібнювання різних керамічних матеріалів, мінералів і металів. На рис. 2 наведено кінетичну

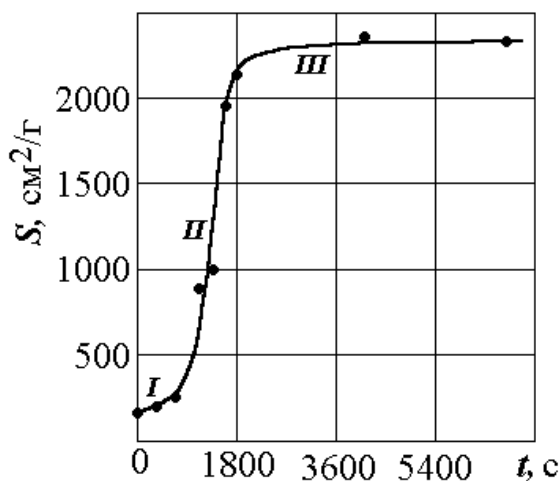


Рисунок 2 – Кінетика подрібнення корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $n = 1/40$ ,  $d_{\text{ш}} = 9 \text{ мм}$

характеру процесу диспергування  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , яка ілюструє основні закономірності.

Крива має автокаталітичний характер, пов'язаний з різною будовою і формою частин, що утворюються при механохімічній активації матеріалів, що призводить до неоднозначності механізмів руйнування: на етапі I) превагує стиск, тому що розмір середніх осколків дуже близький до розміру продуктів руйнування. Етап II) – це руйнування за рахунок удару. Ефективність удару за мірою подрібнювання частин зменшується, що пов'язано з ростом дисперсності, тому що виникає необхідність витрат додаткової енергії на руйнування вторинних

структур, що з'являються в порошок після подрібнювання. Утворення віброкиплячого шару призводить до того, що дрібні частинки поведуться як в'язка рідина з характерним часом релаксації, що добре узгоджується з теоретичними викладеннями. Етап III) пов'язаний з подоланням сил зчеплення між частинками, тому значна частина енергії удару витрачається саме на цей процес. Необхідно зазначити, що енергія витрачається значно більшою мірою,

ніж при повільному стисканні.

На рис. 3 надана напівлогарифмічна анаморфоза, що також як і крива на рис. 2 має три етапи і показує зміну швидкості диспергування, а також зміну механічної дії на даний матеріал. На підставі напівлогарифмічної анаморфози розраховано константи швидкості диспергування чи дезагрегації суцільного середовища. Константи швидкості процесу 1 і 3 однакові і рівні  $(1,20-1,25) \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ , а швидкість подрібнювання на другій ділянці підвищується майже у 8 разів.

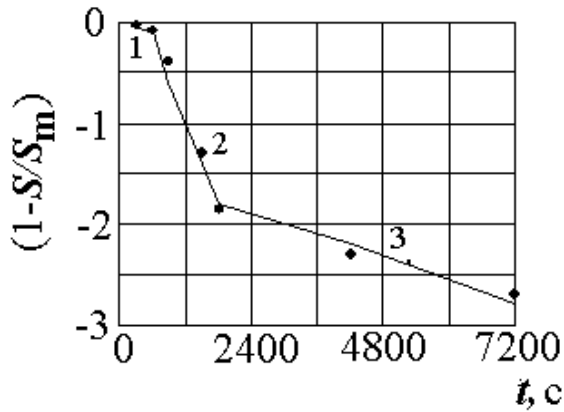


Рисунок 3 – Напівлогарифмічна анаморфоза процесу віброударної активації корунда

Для з'ясування механізму подрібнювання і структурних особливостей віброударної активації матеріалів проведено рентгеноструктурний (РСА) і рентгенофазний аналізи (РФА), а також мікроскопія під час процесу диспергування. Дані РСА і РФА показують, що механоактивація пов'язана з утворенням дефектної структури на поверхні зерен – мікрочастин і кристалітів мінералів, про що свідчить характер

змін субструктурних мікровикривлень кристалічних решіток і зростання концентрацій поверхневих дислокацій.

При дослідженні закономірностей руйнування кристалічної решітки твердих речовин отримано, що після віброударного навантаження тривалістю 12 с частинки складаються з відносно дрібних кристалітів з анізотропними ефективними розмірами блоків мозаїки. В  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  з гексагональним щільним пакуванням анізотропія блоків зумовлена присутністю специфічних дефектів і пропорційна їх концентрації. Для частинок після віброударного навантаження 60 с характерна кристалічна будова. Кристаліти утворюються в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в наслідок процесу руйнування в області великокутових меж зерен. У порошку, одержаному після навантаження 120 с, дисперсність фрагментів структури більш висока, а частинки практично не мають специфічних дефектів. Це пов'язано з тим, що ефективний розмір блоків мозаїки в різних кристалографічних напрямках практично однаковий. Порошок, одержуваний через 540 с після подрібнювання у МВВ, складається з молекулярно щільних агрегатів, що ускладнює вимір питомої поверхні.

Для виявлення ефекту віброударної активації матеріалів, зокрема корунду під час процесу подрібнювання зроблено електронно-мікроскопічні знімки утворених частинок, а також виміряно енергетичні характеристики активованої поверхні методом потенціометричного титрування.

Виявлено, що виділення тепла внаслідок вібраційного навантаження, а також часткове підвищення температури в місці удару призводить до дегідроксилювання поверхні і супроводжується утворенням координаційно-ненасичених катіонів, наприклад, для корунду. Цей ефект підтверджено

методами ІЧ-спектроскопії і ЯМР. Таке утворення координаційно-ненасичених катіонів призводить до підвищення активності сполук, які являють собою вільні валентності на поверхні.

Визначено, що подрібнювання нітриду кремнію ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) у раціональному режимі ( $d_{\text{ш}}=9$  мм,  $n=1/40$ ) відбувається за першим порядком і, на відміну від корунду, не спостерігається трьох етапів подрібнювання, що особливо цінне для одержання частинок, заданих розмірів. Константу диспергування ( $k_d$ ) при подрібнюванні в раціональному режимі визначали з напівлогарифмічної анаморфози. Напівлогарифмічна анаморфоза не має зломів, що дає підстави говорити лише про прогресивне подрібнювання частинок,  $k_d=2,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Отже, якщо при подрібнюванні  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  спостерігається зміна механізмів руйнування (стиску й удару), то при подрібнюванні  $\text{Si}_3\text{N}_4$  руйнування відбувається в ударному режимі.

Механохімічна активація матеріалу в процесі подрібнювання відбувається за рахунок зміни структури первісного стану речовини. Дислокації і дефекти пакування виникають при механічному обробленні, оскільки частинки піддаються складним механічним впливам (стискам і зміщенням). Експериментальні данні свідчать, що відбувається фазове перетворення симетричних високотемпературних фаз у структурно близькі низькотемпературні фази ( $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  в  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ), хоч обидві фази мають близьке розташування атомів, але розміри елементарних комірок у них лише приблизно відповідають один одному.

Експериментально отримані залежності утворення  $\alpha$ -форми від середнього діаметра частинок (рис. 4). При подрібнюванні відбуваються зсувні напруження, які сприяють утворенню метастабільних модифікацій, що відрізняються від стабільних типом деформації вихідної структури і трохи іншим варіантом зміщення атомів у порівнянні з високотемпературною модифікацією.

Процес віброударної активації також досліджено на мінералах: окислених кварцитах (різновид залізної руди), вапняку, рутилі, гідраргіліті, польовому шпаті.

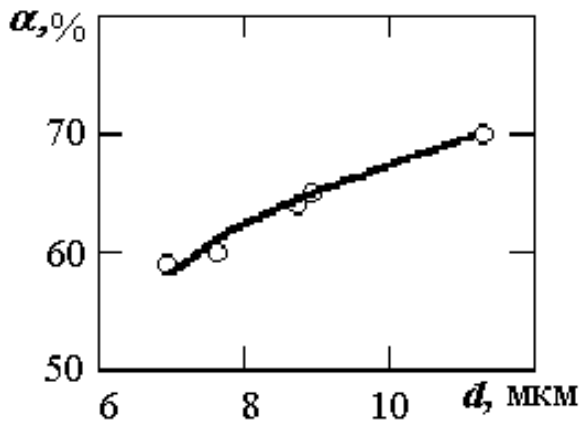


Рисунок 4 – Кінетика утворення  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Різноманітні фізичні й хімічні зміни і перетворення речовин полягають, насамперед, у змінах кількості накопиченої енергії в кристалічних структурах. Особливість оксидів заліза полягає в тому, що кількість енергії, укладена в сукупності кисню в залізі, відрізняється від енергії, укладеної в різних його структурах. Тому при дослідженні змін властивостей залізної руди в результаті

віброударного навантаження виявлено (за даними РФА і РСА), що відбувається утворення (відновлення)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Таким чином, визначено, що кожний з досліджених оксидів змінює склад, наближаючись до одного чи навіть двох інших окислів, без істотного руйнування структури, а лише за рахунок перерозподілу іонів між тетраедричними й октаедричними порожнечами.

При вібронанавантаженні рутилу ( $\text{TiO}_2$ ) відбувається розупорядкування кристалічної форми й утворення нових сполук. При оптимальній концентрації надстехіометричних атомів титану електронний газ вироджується й у домішковій області настає металічна провідність. У разі вібронанавантаження утворюється надлишкова кількість титану, що з'єднується між собою за допомогою металевих містків у кластери невеликих розмірів (до 10 атомів). Такі структури в електричному відношенні поведуться як метал, тому для них спостерігається явище надпровідності, що виражається в крутому спаді опору при  $2,45^\circ\text{K}$  (температура переходу титану у надпровідний стан).

Таким чином, підтверджено, 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.

У **третьому розділі** визначено теоретичні особливості процесу віброударної активації твердих речовин.

Активація твердих тіл при віброударному подрібненні досліджується як з погляду особливостей процесу віброударного подрібнення, так і з фізико-хімічних змін активованих речовин. Особливістю МВВ є вертикальна орієнтація осі циліндричної молольної камери, встановленої на вібратор, що забезпечує переміщення її у вертикальній площині. Кульове завантаження камери здійснює рухи всередині неї з ударною взаємодією з торцями. Сила удару залежить від частоти, амплітуди коливань і технологічного зазору між завантаженням і кришкою камери в нерухомому положенні. Таким чином, конструктивна схема МВВ дозволяє реалізувати віброударний вплив на матеріал, що подрібнюється. Дослідження утворення об'єму утримання часток сипкого середовища в зазорі між двома твердими тілами у стані співудару і наступним ударним подрібнюванням цих частинок актуально для розуміння процесів, що відбуваються в декількох типах подрібнювальних пристроїв, зокрема, у віброударних млинах. Зазначена проблема досліджується відносно процесу активації, а також визначення об'єму диспергування частинок шару сипкого середовища між площиною і кулею-ударником проводилося з використанням методів теорії подібності та розмірності.

Пропонована фізична модель руху молольних тіл (кулі) всередині сипкого середовища припускає наступні допущення:

- сипке середовище необмежене і однорідне;
- діаметр частинок середовища значно менший діаметра кулі;
- коефіцієнти внутрішнього і зовнішнього тертя середовища однакові;
- рух кулі прямолінійний і стаціонарний.

Рух кулі всередині нерухомого сипкого середовища з точністю до вибору

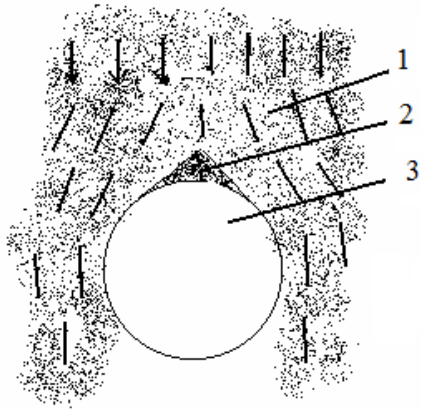


Рисунок 5 – Схема обтікання кулі потоком сипкого середовища: 1 – сипке середовище; 2 – приєднаний конус; 3 – молярне тіло (куля).

часткам середовища вийти за її межі. Для позначення цієї застійної зони і відображення її головної особливості, яка полягає в тому, що частинки сипкого середовища в ній нерухомі щодо кулі і наче приєднані до неї, далі в тексті використовується термін "приєднаний конус".

Отримано формули для визначення радіуса, товщини, об'єму і маси сипкого середовища, затиснутого у проміжку між кулею і площиною. Запропоновано концепцію двох критеріїв руйнування, один із яких визначає

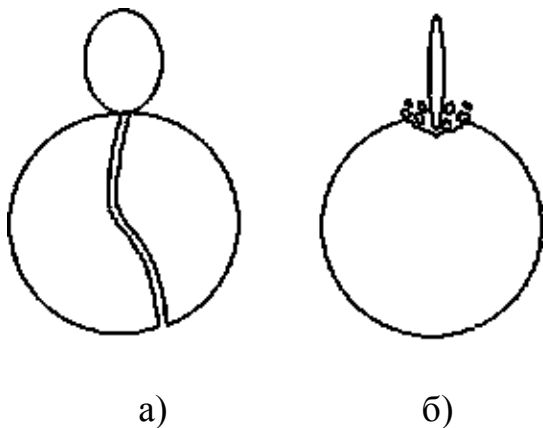


Рисунок 6 – Схеми руйнування: об'ємне (а), поверхневе (б)

поверхневого руйнування, які визначають зростання зародкових тріщин і утворення фрагментів кристалітів твердих речовин за рахунок різного розподілу потенційної енергії деформації.

На основі теорії подібності і аналізу розмірностей отримано:

– безрозмірний критерій об'ємного руйнування у наступному вигляді

системи відліку еквівалентний обтіканню нерухомої кулі рухомим сипким середовищем. Істотна тільки відносна швидкість руху сипкого середовища і кулі. Пропонована фізична модель обтікання кулі зображена на рис. 5. Пунктирними лініями умовно показано траєкторії часток сипкого середовища. Потік середовища далеко від кулі спрямований вертикально вниз, поблизу кулі частинки середовища відхиляються в сторони. Обтікання кулі в цих умовах є осесиметричним.

Передбачається, що перед кулею утворюється застійна зона сипкого середовища у вигляді конуса, частинки якого торкаються поверхні кулі. У цій зоні домінують сили тертя, не дозволяючи

параметри об'ємного, а другий – поверхневого руйнування:

– при об'ємному руйнуванні (рис. 6а) утворюється одна або кілька магістральних тріщин, що розколюють тіло на великі фрагменти, розміри яких порівнянні з розмірами вихідного тіла;

– при поверхневому руйнуванні (рис. 6б) утворюється значна кількість дрібних (у порівнянні з тілом, що руйнується) частинок і невелика порожнина на поверхні. Визначено критерії об'ємного руйнування та

$$K_1 = 1,2 \cdot 10^3 c \frac{\rho_k u^2 r}{\lambda^3 \varepsilon} = C_1 \frac{\rho_k u^2 r}{\lambda^3 \varepsilon}, \quad (2)$$

де  $C_1$  – постійна;  $\rho_k$  – густина кулі;  $u$  – швидкість кулі, м/с;  $r$  – ефективний радіус частинок сипкого середовища, м;  $\varepsilon$  – питома енергія відкриття вільної поверхні, Дж/м<sup>2</sup>;  $\lambda$  – коефіцієнт внутрішнього тертя, величина безрозмірна; – безрозмірний критерій поверхневого руйнування у наступному вигляді та базується на наступних засадах

$$K_2 = C_2 \frac{E^{\frac{4}{5}} \rho_k^{\frac{1}{5}} u^{\frac{2}{5}}}{(1 - \mu_{\text{П}}^2)^{\frac{4}{5}} \sigma_*}, \quad (3)$$

де  $C_2$  – постійна;  $E$  – модуль Юнга;  $\mu_{\text{П}}$  – коефіцієнт Пуассона;  $\sigma_*$  – гранична механічна напруга матеріалу.

Встановлено, що постійні об'ємного ( $C_1$ ) і поверхневого ( $C_2$ ) руйнування твердих тіл включають особливості механізму розподілу потенційної енергії деформації шляхом віброударному подрібненні.

З метою отримання закономірностей процесу активації твердих речовин при віброударному подрібненні запропоновано метод дослідження розпушення шару сипкого середовища в умовах вібрації з одночасною активацією матеріалів, який полягає у використанні методів статистичної механіки. Для виявлення залежності середньої густини сипкого середовища від висоти в умовах вібрації обґрунтовано застосування розподілу Фермі-Дірака, яке враховує дві важливі властивості механічної системи:

- обмеження кількості частинок на енергетичному рівні;
- наявність стохастичних сил.

Розподіл часток і середня густина частинок в молотній камері описується залежністю

$$W(E) = \frac{n(E)}{n_0} = \frac{\rho(E)}{\rho_0} = \frac{1}{e^{\frac{mgx - \mu}{\theta}} + 1}, \quad (4)$$

де  $\rho(E)$  – густина залежно від потенційної енергії (висоти);  $\rho_0$  – насипна густина;  $m$  – маса частинки;  $g$  – прискорення земного тяжіння;  $x$  – координата, визначає положення дна віброкамери;  $\mu$ ,  $\theta$  – параметри розподілу, що мають розмірність енергії (в молекулярних системах  $\mu$  – хімічний потенціал,  $\theta$  – параметр, пропорційний температурі).

Параметр  $\mu$  визначається з умови сталості маси

$$\int_0^{\infty} \frac{\rho_0}{\exp\left(\frac{mgx - \mu}{\theta} + 1\right)} dx = \rho_0 h, \quad (5)$$

де  $h$  – початкова товщина шару.

Модуль розподілу  $\theta$  розраховується одночасно для характеристики інтенсивності хаотичного руху частинок і для фазових переходів у молекулярних структурах, типу Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (рис. 4). У результаті розрахунку за



формулою (4) отримано:

1). При значенні  $\theta = 3 \cdot 10^{-9}$  Дж розпушення незначне. При  $x < h$  густина практично дорівнює вихідній, а при  $x > h$  наближається до нуля. У цьому випадку на молекулярному рівні відбувається взаємне перемішування і розчинність компонентів при утворенні твердих розчинів;

2). При збільшенні  $\theta$  до  $10^{-8}$  Дж верхні шари сипучого середовища починають розпушуватися сильніше, з'являється помітна густина при  $x > h$ , а на молекулярному рівні – склади фаз зближуються, ширина міжфазної межі зростає;

3). При подальшому збільшенні  $\theta$  до  $5 \cdot 10^{-8}$  Дж помітно розрихлюються навіть найнижчі шари сипучого середовища, так що густина поблизу дна зменшується до  $\sim 0,95$  вихідної насипної густини, а на подвоєній висоті густина досягає  $\sim 0,05$  від насипної густини. На цій стадії відмінність фаз і міжфазна межа зникають, що відповідає фазовим переходам другого роду (рис.4).

Виявлено, що у зв'язку з утворенням частинок малого розміру, при подрібненні матеріалів у вібротоліні необхідно враховувати в'язкість середовища. Якщо припустити, що для поступального руху кулі з діаметром  $a$  в середовищі порошку з в'язкістю  $\eta$  застосовано рівняння Стокса, тоді час релаксації при активації у віброударному млині

$$\tau_{\text{рел}} = \eta \beta, \quad (6)$$

де  $\tau_{\text{рел}}$  – час релаксації;  $\beta$  – коефіцієнт стиснення. Дана залежність збігається з класичним рівнянням Максвелла.

При аналізі динаміки структурних і механохімічних перетворень вводиться параметр, що характеризує залежність кількості утвореного продукту від дози віброударної дії  $D = I \cdot t$ , де  $I$  – енерго-напруженість апарату,  $t$  – час впливу. Якщо припустити, що енергія, яка передається кулі  $N$  в даному випадку відповідає дозі віброударного впливу  $D$  на тверде тіло в процесі активації. Остаточно час релаксації визначається за залежністю

$$\tau_{\text{ддв}} = \frac{8D^2}{S^2 A^4 \omega^5 \rho} \beta, \quad (7)$$

де  $S$  – площа поверхні апарату, який повідомляє коливання шару;  $A$  – амплітуда коливань;  $\omega$  – кутова частота вібрації;  $\rho$  – густина матеріалу.

Отримана формула (7) для визначення часу релаксації активаційних ефектів при подрібненні у віброударному млині, відображає, що час релаксації залежить від параметрів МВВ.

В результаті механічного подрібнення поверхня реальних кристалів

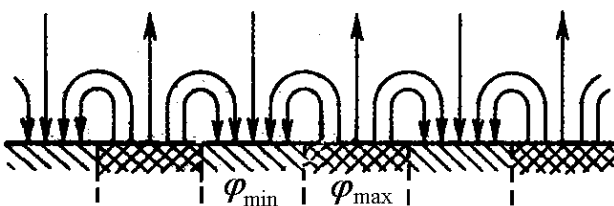


Рисунок 7 – Схема неоднорідної активованої поверхні

робиться неоднорідною. Це означає, що емісійні характеристики змінюються і є функціями координат на поверхні. За межею поверхні речовини існує контактне поле плям, що розташовується над поверхнею на відстані порядку

геометричних розмірів плям. На рис. 7 схематично показана поверхня, що складається тільки з плям двох сортів (площа плям  $\sim d^2$ ), розташованих на поверхні подібно темним і білим клітинкам шахівниці; робота виходу плям дорівнює  $\varphi_{\min}$  і  $\varphi_{\max}$ . Поле плям прискорює електрони з плям  $\varphi_{\max}$  і сповільнює з плям  $\varphi_{\min}$ , що на рис. 7 відзначене напрямком стрілок на лініях сил, що діють на електрон з боку контактної області. Над плямами  $\varphi_{\min}$  контактне поле створює додатковий потенціальний бар'єр  $\Delta U_k$ , що перешкоджає виходу електронів з цих плям. Потенціальний бар'єр для виходу електронів із плям з  $\varphi_{\max}$  практично не змінюється контактним полем плям. Та лише незначно знижується нормальним ефектом Шотткі.

За межами поля плям у площині  $x_i \geq d$  потенціал, відлічуваний від рівня Фермі  $E_o$  в мінералі, має постійне значення  $\bar{\varphi}$ . Для різкої моделі плям робота виходу електронів  $\bar{\varphi}$  знаходиться за формулою

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{S} \sum_i S_i \varphi_i, \quad (8)$$

де  $S_i$  – площа плям  $i$ -го сорту на поверхні;  $S$  – повна питома поверхня активованого мінералу;  $\varphi_i$  – робота виходу одного електрона.

У більш загальному випадку залежності  $\varphi(y,z)$  від координат точок на поверхні

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{S} \iint_S \varphi(y,z) dydz. \quad (9)$$

При віброударному подрібненні тільки частина ефективного енергетичного виходу  $G_{\text{хім}}$  витрачається на процес активації твердої речовини. Тому швидкість активації визначається кількістю вільної енергії акумульованої на поверхні матеріалу, що подрібнюється  $E^*$ . Для оцінювання  $E^*$  необхідно знати параметри механічної обробки, з одного боку, а з іншого – про швидкість релаксації. Рівноважний стаціонарний рівень  $E^*_{\text{рівн}}$ , що дорівнює  $E^* \cong D \cdot \tau_{\text{рел}}$ , досягається лише в тому випадку коли тривалість удару кулі об матеріал  $t^*$  більше часу релаксації  $\tau_{\text{рел}}$ .

Таким чином, у разі активації при віброударному подрібненні мінералу або твердого тіла електронний струм з поверхні в момент удару стає рівним сумі струмів з усіх плям. Локальні значення робіт виходу будуть збільшені за рахунок вільної енергії акумульованої на поверхні матеріалу, що подрібнюється ( $E^*$ ).

Для електронного струму в умовах активації при віброударному подрібненні отримано вираз

$$i_{\text{э}} = \sum_i s_i A_{pi} T^2 \exp \left[ - \frac{e(\varphi_i - \sqrt{eE^*})}{kT} \right]. \quad (10)$$

Формула (10) аналогічна виразу Шотткі, однак ефект віброударного навантаження призводить до протилежного результату, що відрізняється від класичної формули Шотткі.

На рис. 8 зображено залежність  $\ln(i_{\text{э}})$  від величини кола поверхні активованого мінералу. Пряма лінія, що перетинає вісь ординат у точці  $\ln(i_{\text{э}0})$  –

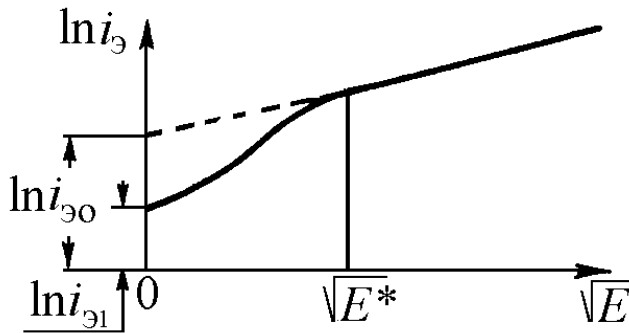


Рисунок 8 – Залежність електронного струму від напруженості прискорюючого поля, що виникає при віброударному навантаженні

зображує вимірну залежність за Шотткі. Точка  $\ln(i_{e1})$  – вимірне значення струму при  $E=0$  і при відсутності обмежувальної дії об'ємного заряду електронів. При віброударному навантаженні в області від  $E=0$  до  $E^*$ , коли зростає об'ємний заряд, емісійний струм зростає швидше, ніж за Шотткі, через зниження додаткового бар'єра поля плям на локальних ділянках з  $\varphi_i < \bar{\varphi}$ .

Отримані результати дозволили

зробити наукове положення, що при віброударному подрібненні мінералів складної структури виникає об'ємна іонізація матеріалу, яка полягає у виникненні позитивного чи негативного подвійного електричного шару, утвореного зарядом адсорбованих частинок, що знаходяться всередині обсягу речовини. У результаті об'ємної іонізації збільшується робота виходу електронів, котра прямопропорційна дозі віброударної дії та інтенсивності подрібнення.

У четвертому розділі виконано аналіз експериментальних даних і порівняння отриманих результатів з теорією механоактивації твердих матеріалів при віброударному навантаженні.

Експериментальне дослідження поверхневої та об'ємної іонізації активованих мінералів, в результаті їх подрібнення у МВВ, здійснювалось за допомогою мас-спектрометра. Під час експериментів вимірювалась термоелектронна річардсонівська робота виходу однорідного і неоднорідного емітера ( $\varphi_p$ ) за відсутності атомних пучків і при направленні їх на активовану поверхню. В якості емітера випробовувалися активовані порошки окислених руд (склад надано в таблиці 2).

Таблиця 2 – Хімічний склад окислених кварцитів, ваг. %

FeO	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S
3,4	52,7	43,5	0,32	0,18	0,85	0,026	0,047	0,013

Дані щодо визначення роботи виходу полікристалічних зразків після віброударного навантаження надано в таблиці 3. Величина  $\varphi$  у всіх випадках практично однакова, тому у подальшому досліджувалася грань з індексами Міллера (ІМ) – 110, що характеризує зміну стану металу, зокрема заліза.

Таблиця 3 – Експериментальні дані з роботи виходу активованих порошків

№	Час віброударної активації, хв	$\varphi \pm \Delta\varphi$ , В
1	10	4,87±0,03
2	20	4,86±0,07
3	30	4,90±0,10

У таблиці 4 надано результати вимірювання роботи виходу грані ІМ – 110 окислених кварцитів при температурі 900К методом кривих затримання.

Таблиця 4 – Робота виходу активованого кремнію

Пара емітерів	$\varphi_{крп}, В$	
	за електронними кривими затримання	за іонними кривими затримання
Окислені кварцити-W	4,84±0,16	4,89±0,12
Окислені кварцити-C	4,90±0,11	4,85±0,08

Для цих же зразків залізної руди, активованих методом віброударного навантаження, визначено термоелектронну роботу виходу  $\varphi_p$  (Річардсонівську)

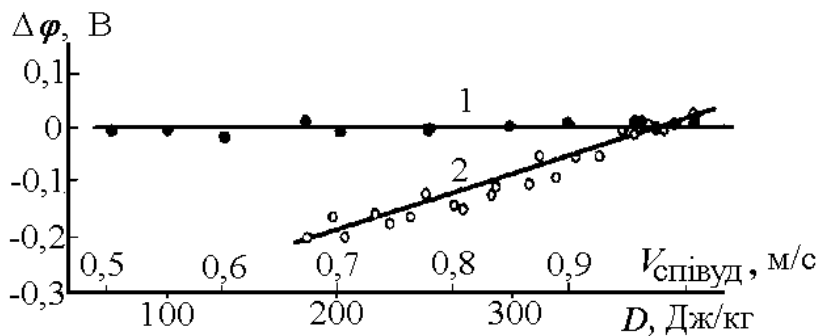


Рисунок 9 – Залежність роботи виходу грані ІМ–110 окислених кварцитів від швидкості зіткнення та інтенсивності взаємодії молярних тіл при активації окислених кварцитів: 1 – метод контактної різниці потенціалів; 2 – метод повного струму.

модії молярних тіл при активації окислених кварцитів, в результаті подрібнення у МВВ. З рис. 9 визначено температурні коефіцієнти  $\gamma$  різними методами:  $\gamma_{крп} < \pm 8 \cdot 10^{-5}$  В/град,  $\gamma_{пс} = 6 \cdot 10^{-4}$  В/град. Розбіжність в результатах пов'язана з ефектом об'ємної іонізації, коли неоднорідність поверхні зразків після віброударної активації призводить до збільшення контрастності поверхні стосовно роботи виходу, навіть при компенсації контактного поля плям на поверхні. Доведено, що додаткове зовнішнє поле проникає в глибину тріщин, звідки теж надходить іонізаційний струм. Таким чином, встановлена залежність між зміною механоемісійних властивостей поверхні від швидкості співудару та інтенсивності взаємодії тіл, які подрібнюють матеріал у молотній камері.

Особливістю віброударного впливу на мінерали є утворення твердих розчинів різного характеру. Саме ці тверді розчини будуть відповідати за підвищення або зниження електропровідності. Одним із прямих доказів існування додаткової іонізації є зміна електропровідності від часу віброударної активації. На рис. 10 наведено залежність зміни електропровідності рутилу від часу віброударного навантаження. Отримана залежність має один максимум, що пояснюється підвищенням механічної активності рутилу внаслідок подрібнювання з одного боку, а з іншого – зниження за рахунок адсорбції кисню в результаті процесу віброударної активації мінералу. Зміна

згідно з графіками Річардсона, і виявилася рівною  $\varphi_p = 4,04 \pm 0,05$  В. Дане значення збігається зі значенням величини  $\varphi$  грані ІМ–111 кремнію. Робота виходу електронів визначалися методами: контактної різниці потенціалів (крп) і повного струму (пс).

На рис. 9 надано залежність роботи виходу від швидкості співудару та інтенсивності взаємодії молярних тіл при активації окислених кварцитів, в результаті подрібнення у МВВ.

електрофізичних параметрів матеріалів при віброударній активації є основним критерієм застосування її як методу інтенсифікації процесу сепарації.

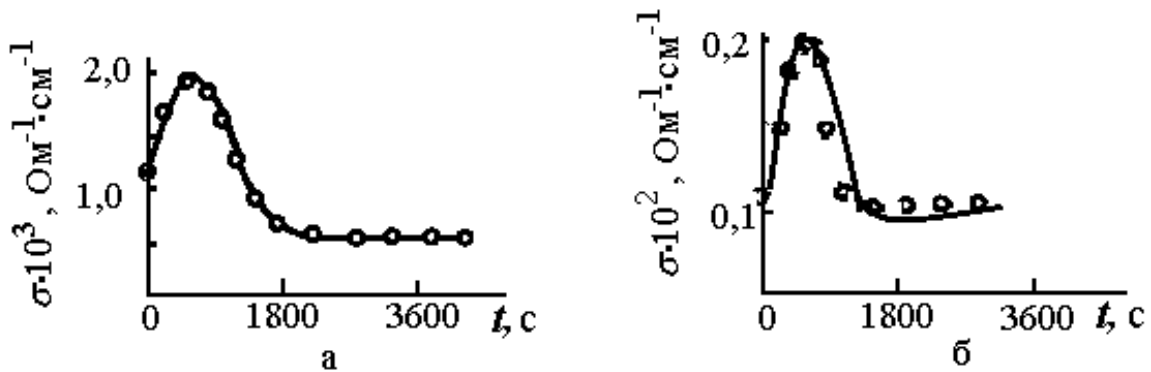
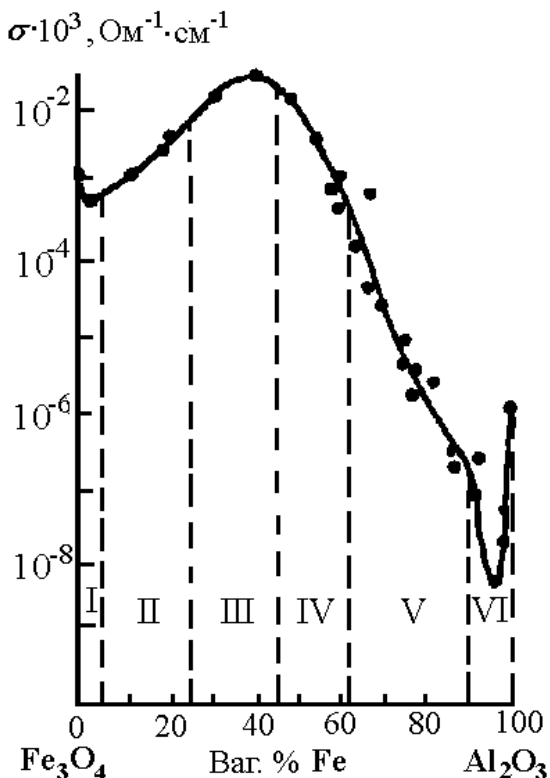


Рисунок 10 – Зміна електропровідності рутилу при активації у MBV:  
а – полікристалічний зразок; б – монокристал  $\text{TiO}_2$

Для отримання кореляцій між механічною активністю та електронною енергією активованого мінералу, одержаного методом віброударного навантаження, виходять з припущення, що зрушення рівня Фермі в обсязі зрушує його і на поверхні в ту ж сторону, тобто істотно не змінює систему поверхневих рівнів.

На рис. 11 надано залежність електропровідності системи окислені кварцити + польовий шпат від складу і часу віброударного навантаження. Рентгенофазний аналіз показав наступний склад фазових областей:



- I – суміш  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\beta$ -гетит;
- II – твердий розчин  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  в  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ;
- III – розчин шпінелі  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  в магнетиті;
- IV – два твердих розчини нормальної і зверненої шпінелі  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ;
- V – твердий розчин у вигляді тетрагональної шпінелі  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ;
- VI – твердий розчин  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Рисунок 11 – Залежність електропровідності системи залізна руда + польовий шпат від складу, визначеного рентгенографічно

Методом безпосереднього оброблення експерименту і за статистичними формулами визначено термодинамічні функції змішування твердих розчинів, утворених при віброударному навантаженні. Зіставлення теоретичних розрахунків та експериментальних даних дозволяє зробити висновок, що в результаті

попередньої віброударної активації можна одержати тверді розчини із заданою магнітною сприйнятливістю і електропровідністю.

Отже, при віброударній активації мінералів спостерігається зміна електропровідності не тільки за рахунок зміщення рівня Фермі в результаті виникнення об'ємних і поверхневих дефектів (структурних і хімічних) при введенні другого компонента, а й за рахунок утворення нової фази – твердого розчину або хімічної сполуки як продукту взаємодії компонентів системи.

Експериментально доведено наукове положення, що зміна фізико-хімічних властивостей твердих матеріалів при подрібненні у віброударному млині відбувається за рахунок зміни механоємисійних властивостей поверхні, а саме при подрібненні твердих речовин робота виходу активованої поверхні залежить прямопропорційно від швидкості зіткнення та інтенсивності взаємодії тіл, які подрібнюють матеріал у молотильній камері.

У **п'ятому розділі** дисертації показано вплив віброударного подрібнення мінералів на процес їх збагачення, а також доказано, що у процесі віброударної активації мінералів відбувається зміна параметрів кристалічної решітки. Параметр решітки є чутливим показником, який визначає стан не тільки поверхні мінералу, але і його об'ємних характеристик. Утворені в результаті віброударного подрібнення вільні електронні вакансії в поверхневих шарах і в обсязі мінералу полегшують електронні переходи в кристалічній решітці і, таким чином, збільшують міцність адсорбційного зв'язку флотаційного реагенту.

Методом поверхневої іонізації важкоіонізованих елементів вивчалася хемосорбція кисню на активованих при віброударному подрібненні ільменіту і суміші мінералів шляхом вимірювання іонних струмів  $\text{Cu}^+$  і  $\text{Ag}^+$ . Іонний струм вимірювали за допомогою мас-спектрометричної техніки.

Виявлено максимальне збільшення роботи виходу ільменіту при хемосорбції кисню + 1,85В, штучної суміші ільменіту і циркону + 1,75В. Передбачається, що максимальна зміна роботи виходу спостерігається при моношаровому покритті. Обробка результатів приводить до висновку, що на активованій методом віброударного навантаження суміші мінералів, кисень адсорбується в двох різних станах з різною енергією зв'язку (3,3 еВ і 4,8 еВ), у той час як у випадку неактивованого ільменіту енергія адсорбції складає до 4 еВ. Процеси флотації і коагуляції тісно пов'язані з явищем адсорбції. Виявлена залежність утворення активованих областей у твердих речовинах при віброударному подрібненні, на яких протікають хімічні реакції, від розташування їх в кристалічній решітці. Атоми, що знаходяться в плоскій частині кристалічної решітки, є ненасиченими тільки в одному напрямку – перпендикулярному до поверхні, а в разі розташування на ребрі, в кутку кристала або на ділянці з малим радіусом кривизни атом має більше ненасичених валентних зв'язків, що означає підвищену здатність до хемосорбції. При поділі штучної суміші ільменіт-циркон при співвідношенні 1:1 і витраті емульгованої олеїнової кислоти 200 г/т виділення мінералів складає:

– при звичайних умовах: ільменіт – 75%, циркон – 45%;

– при обробленні суміші шляхом подрібнення у віброударному млині з часто-тою коливаний 13 Гц, амплітудою коливаний 5 мм,  $D = 394$  Дж/кг при  $V_{\text{співуд}} = 812$  м/с: ільменіт – 85%, циркон – 47%;

– при обробленні суміші активацією у віброударному млині з частотою коливаний 17 Гц, амплітудою коливаний 7 мм, за швидкістю співудару  $V_{\text{співуд}} = 812$  м/с, при  $D = 150$  Дж/кг: ільменіт – 95%, циркон – 47,5%.

У таблиці 5 надано закономірності адсорбції та іонізації штучної суміші ільменіту і циркону в результаті віброударного навантаження від кристалохімічних характеристик та раціональних параметрів подрібнення.

Таблиця 5 – Закономірність зміни адсорбції і іонізації штучної суміші ільменіту і циркону від параметрів процесу подрібнення та кристалохімічних характеристик

Доза віброударної активації, $D$ , Дж / кг при $V_{\text{співуд}} = 812$ м / с	Швидкість співудару $V_{\text{співуд}}$ , м / с, при $D = 150$ Дж / кг	Параметр подрібнення-активації (частота і амплітуда коливаний)	Кристалографічна плоскість	Робота виходу електронів, $\varphi$ , В			Адсорбція кисню, %
				автоемісії	термоелектронної емісії	іонізації	
67,1	0,555	13 Гц, 5 мм	111	4,29	4,30	4,40	1,10
130,3	0,654	13 Гц, 7 мм	100	4,55	4,49	4,28	1,60
197,4	0,738	17 Гц, 5 мм	012	4,24	4,20	4,10	1,15
296,0	0,812	17 Гц, 7 мм	110	5,52 4,62	5,33 5,12	5,41	1,92

Визначено, що при віброударній активації відбувається зміна властивостей мінералів в результаті утворення розломів або по гранях, або між гранями, причому це можна регулювати різними режимами і параметрами подрібнення. Зміна міжплощинних відстаней в кристалічній решітці активованого мінералу і наявність у різних співвідношеннях домішкових атомів стороннього елемента буде впливати на ступінь взаємодії з флотаційним реагентом. Ефективність адсорбційних процесів, таких як флотація, визначається сорбційними характеристиками кожного з активованих мінералів, що виникають за рахунок спрямованої зміни кристалохімічних параметрів у результаті їх подрібнення у віброударному млині при наступних раціональних параметрах: частота обертання 17 Гц, амплітуда коливаний 7 мм, ефективна робота виходу електронів  $4,2 \pm 0,1$  В.

Для підтвердження того, що хемосорбція відбувається вибірково на утворених гранях, досліджувалася активація кальциту при віброударному подрібненні з подальшим вивченням хемосорбції шляхом люмінесценції. Виявлено, що при віброударній активації кальциту відбуваються зміни в інтенсивності випромінювання при постійному значенні дози віброударної

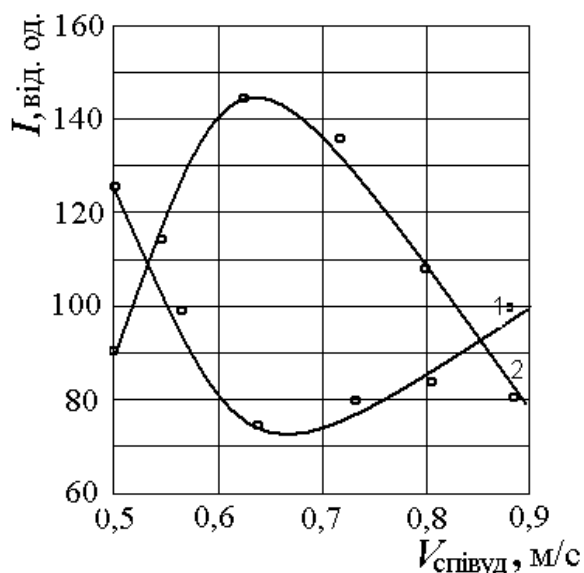


Рисунок 12 – Вплив швидкості співудару на інтенсивність люмінесценції кальциту при дозі віброударної дії 150 Дж / кг: 1 –  $\lambda_d = 370 \text{ нм}$ ; 2 –  $\lambda_d = 600 \text{ нм}$

дії. Ці зміни полягають у тому, що зі збільшенням швидкості співудару молоткових тіл, які активують кальцит, спостерігається спочатку зростання, а потім зменшення інтенсивності люмінесценції в області 600 нм (рис. 12, крива 2). Інтенсивність люмінесценції смуги 370 нм спочатку зменшується, а потім монотонно зростає зі збільшенням швидкості співудару (рис. 12, крива 1). Таким чином, «міцна» хемосорбція продуктів подрібнення мінералів у віброударному млині відбувається вибірково на утворених гранях, що пов'язано з різними значеннями роботи виходу об'ємної іонізації, які пропорційні швидкості співудару та інтенсивності взаємодії молоткових тіл при постійному значенні дози віброударної дії, рівній 150 Дж/кг.

Виявлено, що коефіцієнт розкриття мінералів залежить від технологічних параметрів, при яких виконується віброударна активація. Виявилось, що віброударне оброблення дозволяє збільшити коефіцієнт розкриття  $f$  для галеніту з 26 до 39%.

Виявлено, що коефіцієнт розкриття мінералів залежить від технологічних параметрів, при яких виконується віброударна активація. Виявилось, що віброударне оброблення дозволяє збільшити коефіцієнт розкриття  $f$  для галеніту з 26 до 39%.

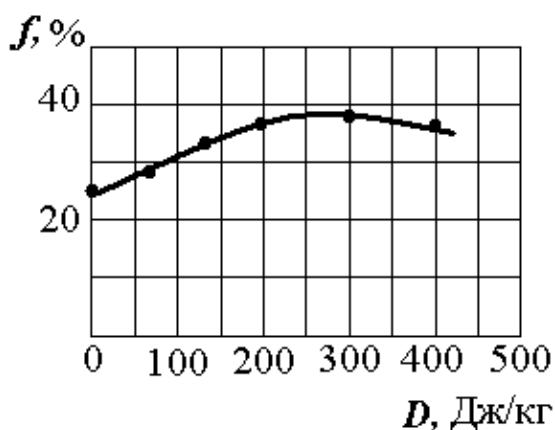


Рисунок 13 – Зміна коефіцієнта розкриття від дози віброударної дії

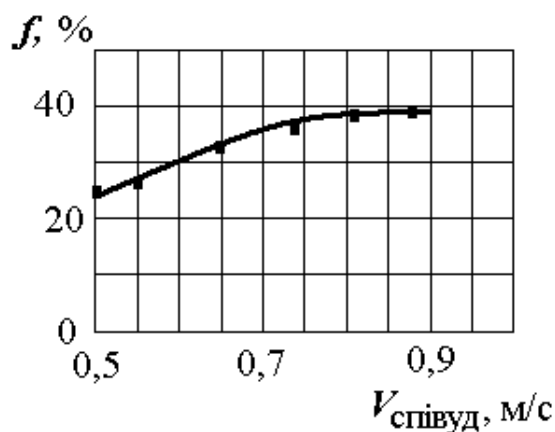


Рисунок 14 – Зміна коефіцієнта розкриття мінералів від швидкості співудару молоткових тіл

На рис. 13, 14 показано залежності коефіцієнта  $f$  від дози віброударного навантаження  $D$  і від швидкості співудару молоткових тіл  $V_{\text{співуд}}$ .

Отримані дані показують, що ступінь вилучення цінного компонента з руд із забезпеченням заданої якості концентрату при селективній флотації, а також виникнення додаткових коагуляційних центрів сітчастої структури



залежить від роботи виходу об'ємної іонізації, і пропорційний дозі віброударної дії. Внаслідок того, що в процесі флотації відбувається безперерне виділення мінералу в пінний продукт, слід очікувати, що частинки мінералу будуть розподілятися в піні з часом за їх поверхневими властивостями, а віброударна активація дозволяє змінювати адсорбційні властивості мінералів, крім того виникає можливість прогнозувати і фізичні фактори: швидкість дифузії, дисперсність і форму частинок.

При спільній активації вугілля і води шляхом подрібнення у віброударному млині відбувається утворення і стабілізація водовугільних суспензій (ВВС), що пов'язано зі специфічною адсорбцією, зі зміною функціональних груп при активації, а також з наявністю подвійних електричних шарів на поверхні частинок.

У табл. 6 надано експериментальні дані щодо питомої теплоти згоряння і температури замерзання водовугільних суспензій, які зазнають віброударної механоактивації. Результати досліджень свідчать, що активація вугілля при подрібненні у віброударному млині є перспективним методом готування ВВС і більш того, перспективним є готування ВВС методом мокрого подрібнювання. Перевагами даного способу є такі фактори: чистота процесу, збільшення швидкості утворення коагуляційних центрів, низькі енерговитрати завдяки дії ефекту гідравлічного розклинювання матеріалів та однорідність при віброзмішуванні.

Таблиця 6 – Зміна фізичних показників водовугільних суспензій в результаті активації

Фізико-технічні показники водовугільних суспензій	Час віброударної активації, хв				
	0	10	20	40	60
Температура замерзання водовугільної суспензії при транспортуванні, °С	-8,5	-10,9	-16,5	-20,0	-21,9
Температура згоряння водовугільних суспензій в центрі факела, °С	1250	1260	1250	1265	1255
Питома теплота згоряння, МДж/кг	16,72	20,1	23,7	26,3	29,1

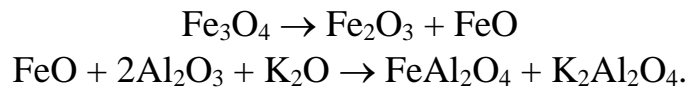
Віброударне навантаження мінералів дозволяє значно інтенсифікувати процес магнітної сепарації. Віброударний вплив на мінерали має такі переваги:

1. Збільшення ефективності і швидкості процесу.
2. Екологічно чистий метод і нешкідливий для довкілля в порівнянні з радіаційним обробленням систем.
3. Можливість виділення немагнітних продуктів методом магнітної сепарації.

**Шостий розділ** присвячений застосуванню віброударної активації для одержання каталізаторів на основі окислених кварцитів і польового шпату. Одержані таким чином каталізатори відрізняються відносною дешевизною

компонентів, властивостями аналогічними молібдено-ванадієвим структурам, легко регенеруються і дозволяють уникнути "ванадієвої" корозії.

При спільній активації окислених кварцитів і польового шпату методом вібронавантаження відбувається додаткова активація залізовмісного носія за схемою:



Таким чином, утворюються змішані кристали, які значно повільніше зростають навіть при підвищенні температури, тобто польовий шпат є не тільки промотором електронного типу, за рахунок зміни кристалічної решітки при навантаженні, а також є структурним модифікатором, що запобігає спіканню поверхні каталізатора і рекристалізації  $\alpha$ -Fe в неактивні конгломерати.

Вихідна суміш для приготування каталізаторів аналізувалася методом рентгенофазного аналізу (РФА), потім виготовлялися зразки каталізаторів у вигляді кілець за оригінальною технологією (Патенти №№ 2040964, 2089289, 2111051, 2111790, Російська Федерація). Випробування здійснювались за такою технологічною схемою: каталізатори у вигляді кілець випробовувалися в проточно-циркуляційній установці при температурі 110°C, концентрації сірчистого ангідриду 1,1 об'ємних % і кисню – 17,1 об'ємних % у вихідній реакційній суміші при об'ємній швидкості 1,5 с<sup>-1</sup>. Результати активації окислених кварцитів надано в таблиці 7.

Таблиця 7 – Зміна фізико-хімічних властивостей окислених кварцитів від дози віброударної дії

Час подрібнення, хв	Середній розмір частинок, мкм	Коефіцієнт перетворення $\alpha$ , %	Питома поверхні, см <sup>2</sup> /г	Склад фази Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (за даними РФА), %
Вихідний	9,6	25	389	0
10	6,9	40	411	0,9
20	4,5	50	566	1,9
30	3,1	53	863	5,9
40	2,5	60	914	9,2

Виявлено, що хімічна активність носія зростає від загального ступеня перетворення SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> ( $\alpha$ ) і адсорбції кисню на поверхні каталізатора (хемосорбція). Оптимальним значенням цих параметрів відповідає максимальне значення емісійних характеристик. Активація є максимальною при досягненні середнього розміру часток  $d_{cp} = 2,5$  мкм. У зв'язку з тим, що гетерогенні каталізатори складаються з оксидних сполук різних металів, причому співвідношення їх міняється в ході активації методом вібронавантаження і, таким чином, впливає на ступінь перетворення, в дослідженнях використано активовану руду, двічі пропущену крізь магнітний сепаратор після активації, що дозволило підвищити вміст магнетиту з 60% до 75%.

В роботі відзначена доцільність застосування відносно дешевих

коагулянтів в процесі очищення стічних вод від радіоактивних елементів після їх віброударної активації. Виявлено, що поліпшення очищення води коагулянтами відбувається за рахунок утворення додаткової вільної енергії на поверхні активованого матеріалу, яка призводить до збільшення швидкості осадження, зміни густини і структури пластівців. На їх основі також запропоновані склади і для іонообмінних смол, що використовуються в промисловості для очищення стічних і промислових вод.

Розроблено метод контролю якості мінеральної сировини за рахунок зміни електропровідності в процесі активації при віброударному подрібненні. У методі спостереження за станом поверхні мінералів проводиться за зміною електропровідності в твердих розчинах, що утворюються при активації.

**Сьомий розділ** присвячено питанням одержання інгібіторів процесу термічного розкладання полімерів. Доведено, що при термодеструкції протікають як мономолекулярні, так і радикальні ланцюгові реакції. При механохімічній активації на поверхні активованого матеріалу відбувається розупорядкування поверхневих шарів, які володіють значним надлишком вільної енергії, що призводить до зміни фізико-механічних показників. Фізико-механічні показники надано в таблиці 8.

Таблиця 8 – Фізико-механічні показники композиційних матеріалів

Властивості композиційних матеріалів	Промислові стабілізатори	Активованій стабілізатор	Комплексний стабілізатор
Руйнівна напруга при розтязі, МПа	15,0 - 25,0	20,0 – 25,0	25,0 - 35,0
Відносне подовження при розтязі, %	0,8 - 3,6	1,2 - 3,6	2,5 - 5,0
Теплостійкість за Віка, °К	363 – 378	360 – 379	365 - 380
Твердість за Брінеллем, МПа	82,0 – 97,0	85,0 – 100,0	91,0 – 110,0
Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	1,7 – 4,0	1,8 - 4,0	2,5 – 4,2
Руйнівна напруга при стискуванні, МПа	65,0 – 82,0	73,0 – 80,0	80,0 – 95,0

Таким чином, шляхом активації при віброударному подрібненні гідроксиду алюмінію можна отримати стабілізатори термодеструкції для композиційних матеріалів на основі ПВХ, які є більш ефективними, ніж широко застосовувані промислові стабілізатори на основі гідроксиду алюмінію, а також на основі активованого гідроксиду алюмінію можна одержати новий клас комплексних стабілізаторів-антипіренів (Патент № 59929А, Україна).

З огляду на вище викладене, на основі результатів проведених досліджень запропоновані рекомендації щодо використання попередньої активації вугілля, та вугільних шламів при віброударному подрібненні в процесі селективної флокуляції, приготування водовугільних суспензій при віброударному подрібненні і практичне використання отриманих результатів.

## ВИСНОВКИ

У результаті виконаних в дисертаційній роботі теоретичних і експериментальних досліджень вирішено науково-практичну проблему розвитку теорії віброударної активації твердих речовин для отримання матеріалів із заданими властивостями. Встановленні закономірності між інтенсивністю механоемісійних процесів, каталітичною активністю, термостабільністю композиційних матеріалів, ступенем розкриття мінералів і кристалохімічними параметрами частинок, які виникають при віброударній активації; та дозою віброударного впливу, амплітудою і частотою коливань, а також швидкістю співудару та інтенсивністю взаємодії молольних тіл. Основні наукові та практичні результати роботи полягають у наступному:

1. На підставі експериментальних даних встановлено, що основним параметром оптимізації в процесі подрібнення-активації є технологічний зазор  $\Delta$  і відповідна йому швидкість співудару молольних тіл  $V_{\text{співуд}}$ , що виникає при прямолінійних коливальних рухах у вертикальній площині із заданою амплітудою 7 мм, частотою 17 Гц, питомою потужністю  $N = 394,7$  кВт/м<sup>2</sup> та величиною технологічного зазору 0,0025 м. Обґрунтовано використання розподілу Фермі-Дірака для опису процесу активації при віброударному подрібненні.

2. Встановлено, що при віброударній активації відбувається спрямована зміна фізико-хімічних, електрофізичних, магнітних і механоемісійних властивостей продуктів подрібнення від технологічних параметрів віброударного впливу, при цьому:

а) доведено, що віброударна активація мінералів прямопропорційна коефіцієнту термоелектрорушійної сили і оберненопропорційна питомій електропровідності;

б) доведено, що існує пряма залежність між числом електронних вакансій, надбаних мінералом в ході віброударного навантаження, і приростом вилучення мінералу (до 15-20% для вугілля);

в) отримана закономірність зміни люмінісцентних властивостей активованих мінералів від параметрів подрібнення;

г) доведено, що при віброударній активації мінералів спостерігається зміна електропровідності не тільки за рахунок зміщення рівня Фермі в результаті виникнення об'ємних і поверхневих дефектів (структурних і хімічних) при введенні другого компонента, а й за рахунок утворення нової фази – твердого розчину або хімічної сполуки, як продукту взаємодії компонентів системи.

3. Встановлено, що при віброударній активації мінералів відбувається тільки «міцна» хемосорбція, яка полягає в електронних переходах, що приводить до зниження втрат металів з хвостами флотації (збільшення вилучення титану на 10-12%), а також селективності процесу флотації. Так, при поділі суміші ільменіт–циркон при їх співвідношенні 1:1 і при витраті емульгованої олеїнової кислоти 200 г/т виділення мінералів складає:

а) при звичайних умовах: ільменіт – 75%, циркон – 45%;

б) при віброударному обробленні: – при частоті 13 Гц, з амплітудою

коливань 5 мм, куль зі сталі ШХ15 діаметром 9 мм,  $D = 394$  Дж/кг при  $V_{\text{співуд}} = 812$  м/с; ефективній роботі виходу  $4,2 \pm 0,1$ В вилучення ільменіту складе 85%, а циркону – 47%;

– при частоті 17 Гц, з амплітудою коливань 7 мм, куль зі сталі ШХ15 діаметром 9 мм, зі швидкістю співудару  $V_{\text{співуд}} = 812$  м/с, при  $D = 150$  Дж/кг, ефективній роботі виходу  $4,2 \pm 0,1$ В вилучення ільменіту складе 95%, а циркону – 47,5%.

4. При активації керамічних матеріалів відбувається фазове перетворення симетричних високотемпературних фаз в структурно близькі низькотемпературні фази. Отримано експериментальні закономірності утворення  $\beta$ -форми нітриду кремнію від діаметра активованих частинок.

5. Експериментально підтверджено і теоретично доведено, що при віброударній активації твердих речовин різної структури виникає об'ємна іонізація, яка полягає у виникненні позитивного або негативного подвійного електричного шару, утвореного зарядом адсорбованих з обсягу частинок, який створює додаткове зовнішнє поле проникаюче в глибину тріщин.

6. Отримала подальший розвиток теорія активації твердих речовин різної структури при віброударному подрібненні, яка створюється за рахунок збільшення механоемісійних властивостей і роботи виходу електронів, яка прямопропорційна дозі віброударної дії та інтенсивності подрібнення, що дозволило наступне:

а) доведено, що передача енергії при віброударній активації відбувається ексітонним способом;

б) експериментально встановлено, що основний потік електронів при віброударній активації мінералів виникає після досягнення між різнойменно зарядженими стінками тріщини різниці потенціалів, дорівнює  $5 \cdot 10^3 \div 10^4$  В;

в) доведено, що активація при віброударному подрібненні відбувається решітковибірково, що пов'язано з різними значеннями роботи виходу об'ємної іонізації, і пропорційна амплітуді коливань і частоті обертання, що дає можливість здійснювати селективно процес флотації;

г) визначено, що швидкість адсорбції прямопропорційна зміні величини роботи виходу об'ємної іонізації, а також структурному фактору коагуляційної стійкості суспензій, що виникає вибірково.

7. Одержано каталізатори, аналогічні молібдено-ванадієвим структурам, на основі окислених кварцитів і польового шпату, що легко регенеруються і дозволяють уникнути "ванадієвої" корозії.

8. Одержано термо- і вогнестійкі композиційні матеріали, які містять активовані при віброударному подрібненні добавки, що значно перевершують промислові аналоги.

9. Для визначення оптимальних режимів подрібнення і складу композиційних матеріалів, а також для вибору різних добавок вперше була застосована функція "бажаності", яка являє собою комбінацію приватних властивостей, отриманих за допомогою перетворення їх вимірних значень в шкалі бажаності.

10. Для контролю якості мінеральної сировини запропоновано метод термовакuumних кривих електропровідності (ТВЕ–кривих), котрий є одним з найбільш інформативних і універсальних способів здійснення «моніторингу стадій збагачення руд по електропровідності».

11. Результати дослідження запроваджено на підприємствах України: розроблено і впроваджено «Рекомендації по використанню активації вугілля з метою приготування водовугільних суспензій при віброударному подрібненні» в ТОВ «АНА-ТЕМС» (м. Дніпропетровськ, акт впровадження від 17 вересня 2014 р.) та «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.). Метод моніторингу процесу збагачення корисних копалин впроваджено в ПП «Укрпромсерт» (м. Дніпропетровськ, акт впровадження від 10 вересня 2014 р.). Запроваджено в НТУ «ХП» технологічний регламент виробництва керамічної шихти «Технологічний регламент на процес помелу порошоків безкисневих і оксидних сполук у вертикальному вібраційному млині» (ДР № 01910041833), що відрізняється однорідністю порошку і поліпшеними фізико-хімічними властивостями (м. Харків, акт від 12 жовтня 2004 р.), а також у навчальному процесі ДВНЗ «НГУ» (м. Дніпропетровськ, акт впровадження від 6 жовтня 2014 р.) та при проведенні науково-дослідної роботи студентів.

### **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Светкина Е.Ю. Особенности измельчения карбидов кремния и титана в вертикальной вибрационной мельнице / Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Порошковая металлургия. – К.: НАН України, 1993. – №2. – С. 5 – 7.

*Здобувачем досліджена зміна властивостей карбіду титану в результаті віброударного подрібнення.*

2. Светкина Е.Ю. Использование вертикальной вибрационной мельницы для измельчения и смешения компонентов карбидостали / А.В. Анциферов, Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Порошковая металлургия. – К.: НАН України, 1998. – №5–6. – С. 4 – 8.

*Здобувачем досліджено кінетичні особливості змішування карбідосталей при віброударному подрібненні.*

3. Светкина Е.Ю. Технология получения катализаторов очистки дымовых газов с использованием виброударного принципа нагружения / А.В. Анциферов, Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М.: МГИ, 1999. – № 8. – С.23 – 26.

*Здобувачем досліджено технологічні параметри одержання активованих залізних руд для виробництва катализаторів.*

4. Светкина Е.Ю. Получение новых композиционных материалов на основе природных материалов при виброударном нагружении в вертикальной вибрационной мельнице / Е.Ю. Светкина // Збагачення корисних копалин: Зб. наук. пр. – Дніпропетровськ: НГА України, 2001. – Вип. 12(53). – С. 97–104.

5. Светкина Е.Ю. Активация тугоплавких материалов методом виброударного воздействия / Светкина Е.Ю. // Обробка дисперсних матеріалів і середовищ. – Одеса: НВО “Вотум”, 2001. – Вып. 11. – С. 46 – 48.

6. Светкина Е.Ю. Применение метода виброударного нагружения для получения коагулянтов / Е.Ю. Светкина // Питання хімії та хімічної технології. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2001. – №5. – С. 97-101.

7. Светкина Е.Ю. Применение виброударного нагружения для получения технической керамики с заданными свойствами / А.В. Анциферов, Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2001. – № 18. – С.100 – 105.

*Здобувачем досліджено хімічні та фізичні процеси зміни структури кераміки в залежності від віброударного подрібнення.*

8. Светкина Е.Ю. Механоактивация гидраргиллита методом вибронгружения / Е.Ю. Светкина // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М.:МГИ, 2002. – № 8. – С.34 – 37.

9. Светкина Е.Ю. Выделение благородных и редкоземельных металлов из руд вибронгружением и экстракцией / Е.Ю. Светкина // Збагачення корисних копалин: Зб. наук. пр. – Дніпропетровськ: НГА України, 2002. – Вип. 14(55). – С. 12 – 18.

10. Светкина Е.Ю. Стабилизация композиционных материалов за счет активации минералов путем вибронгружения / Е.Ю. Светкина // Зб. наук. праць Національної гірничій академії України. – Дніпропетровськ: НГАУ, Навчальна книга, 2002. – № 13. – Том 2. – С. 76 – 82.

11. Светкина Е.Ю. Исследование процесса измельчения хрома в вертикальной вибрационной мельнице/ А.В. Анциферов, Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Зб. наук. праць Національної гірничій академії України. – Дніпропетровськ: НГАУ, Навчальна книга, 2002. – № 13. – Том 1. – С. 147 – 153.

*Здобувачем досліджено зміни форми і середніх розмірів частинок хрому, що утворюються при віброударному подрібненні.*

12. Светкина Е.Ю. Применение активированных методом вибронгружения окисленных кварцитов для получения катализаторов очистки дымовых газов / Е.Ю.Светкина // Питання хімії та хімічної технології. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – №2. – С. 56 – 61.

13. Светкина Е.Ю. Применение активированного известняка, полученного методом вибронгружения, в процессе очищения свекловичного сока / А.В. Анциферов, Е.Ю. Светкина // Зб. наук. праць Національної гірничій академії України. – Дніпропетровськ: НГАУ, Навчальна книга, 2002. – № 14.– Том 1. – С.181 – 185.

*Здобувачем досліджено теоретичні та експериментальні підтвердження активації вапняку у віброударному млині.*

14. Светкина Е.Ю. Технология получения коагулянта очистки воды от радиоактивных элементов / А.В. Анциферов, Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Питання хімії та хімічної технології. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – №5. – С. 156 – 161.

*Здобувачем досліджено вплив активованих алюмосилікатів на процес очищення води від радіоактивних забруднень.*

15. Светкина Е.Ю. Определение оптимальных технологических параметров механохимической активации наполнителей, полученных путем вибрационного нагружения / Е.Ю. Светкина // Науковий вісник Національної гірничій академії України. – Дніпропетровськ: НГА України, 2002. – №5. – С. 94 – 96.

16. Светкина Е.Ю. Активация нитрида кремния методом виброударного воздействия / Е.Ю. Светкина // Науковий вісник Національної гірничій академії України. – Дніпропетровськ: НГА України, 2002. – №6. – С. 94 – 96.

17. Светкина Е.Ю. Механоактивация карбида титана и рутила методом вибронгружения / Е.Ю. Светкина // Збагачення корисних копалин: Зб. наук. пр. – Дніпропетровськ: Національної гірничій академії України, 2002. – Вип. 15(56). – С. 26 – 38.

18. Светкина Е.Ю. Особенности измельчения титана в вертикальной вибрационной мельнице / Е.Ю. Светкина // Вібрація в техніці та технологіях. – Вінниця: ВНАУ, 2002. – №5(26). – С.5 – 11.

19. Светкина Е.Ю. Получение наполнителя-стабилизатора для композиционных материалов на основе известняка путем вибронгружения / Е.Ю. Светкина // Питання хімії та хімічної технології. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – №5. – С. 56-61.

20. Светкина Е.Ю. Процессы поверхностной и объемной ионизации активированного слоя при вибронгружении метериалов в вертикальной вибрационной мельнице / Е.Ю. Светкина // Вібрація в техніці та технологіях. – Вінниця: ВНАУ, 2003. – №5(31). – С.61 – 63

21. Светкина Е.Ю. Процессы релаксации, протекающие при вибронгружении материалов / Е.Ю. Светкина // Збагачення корисних копалин: Зб. наук. пр. – Дніпропетровськ: НГА України, 2002. – Вип. 16(57). – С. 26 – 35.

22. Светкина Е.Ю. Температурные эффекты при вибронгружении / Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Науковий вісник НГУ. – Дніпропетровськ: НГУ, 2003. – №1. – С. 70 – 72.

23. Светкина Е.Ю. Образование активированных частиц в процессе вибронгружения / Е.Ю. Светкина // Науковий вісник Національного гірничого університету. – Дніпропетровськ: НГУ, 2003. – №5. – С. 43 – 46.

24. Светкина Е.Ю. Фазовые переходы при виброударной активации минералов / Е.Ю. Светкина, Л.А. Якубович // Науковий вісник Національного гірничого університету. – Дніпропетровськ: НГУ, 2003. – №10. – С. 67 – 72.

*Здобувачем досліджено механізм фазових змін мінералів при виброударному подрібненні.*

25. Светкина Е.Ю. Образование сверхпроводниковых материалов на основе карбида титана при вибронгружении / Е.Ю. Светкина // Питання хімії та хімічної технології. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003. – №2. – С. 156–161.

26. Светкина Е.Ю. Механохимические изменения  $Al_2O_3$  при вибронгружении / Е.Ю. Светкина // Питання хімії та хімічної технології. –



Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003. – №6. – С. 6-11.

27. Светкина Е.Ю. Активация железной руды при вибронагружении / Е.Ю. Светкина // *Металургійна і гірничорудна промисловість*. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2003. – № 6. – С. 80 – 83.

28. Светкина Е.Ю. Применение максвелловского распределения частиц к процессам виброударного нагружения / Е.Ю. Светкина, Л.А. Якубович // *Вібрація в техніці та технологіях*. – Вінниця: ВНАУ, 2004. – №1(33). – С.31 – 35.

*Здобувачем досліджено теорію і механізм активації твердих речовин з точки зору утворення вібророзрідженого шару при виброударному подрібненні.*

29. Светкина Е.Ю. Применение виброударной активации углей при подготовке к водоугольным суспензиям / Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // *Збагачення корисних копалин: Зб. наук. пр.* – Дніпропетровськ: НГА України, 2004. – Вип. 16(57). – С. 26 – 35.

*Здобувачем досліджено теоретичне і експериментальне підтвердження використання виброударних млинів для одержання водовугільних суспензій.*

30. Светкина Е.Ю. Механизм передачи энергии при виброударном нагружении материалов / Е.Ю. Светкина // *Зб. наук. праць Національної гірничій академії України*. – Дніпропетровськ: НГАУ, Навчальна книга, 2004. – № 19. – Том 5. – С. 277 – 285.

31. Светкина Е.Ю. Влияние виброударного способа измельчения на теплофизические свойства карбида кремния / Франчук В.П., Светкина Е.Ю., Анциферов А.В., Якубович Л.А. // *Вісник Національного технічного університету "ХПІ"*. – Харків: НТУ «ХПІ», 2004. – № 32. – С.3 – 10.

*Здобувачем досліджено технологічні режими процесу подрібнення карбиду кремнію, при якому виявлено зміну теплофізичних властивостей.*

32. Светкина Е.Ю. Объемная ионизация в процессе виброударного воздействия на минералы / В.П. Франчук, Е.Ю. Светкина // *Вісник Національного технічного університету "ХПІ"*. – Харків: НТУ «ХПІ», 2004. – № 40. – С.126 – 132.

*Здобувачем досліджено теоретичне та експериментальне підтвердження об'ємної іонізації.*

33. Светкина Е.Ю. Расчет термодинамических характеристик твердых растворов, образующихся при виброударной активации минералов / Е.Ю. Светкина // *Металургійна і гірничорудна промисловість*. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2004. – № 6. – С. 80 – 83.

34. Светкина Е.Ю. Влияние виброударной активации на селективную флокуляцию углей / А.В. Анциферов, Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // *Збагачення корисних копалин: Зб. наук. пр.* – Дніпропетровськ: НГУ, 2005. – Вип. 22 (63). – С. 75 – 82.

*Здобувачем досліджено селективну флокуляцію вугілля при різних режимах виброударного подрібнення.*

35. Светкина Е.Ю. Влияние виброударной активации на адсорбционные свойства минералов / В.П. Франчук, Е.Ю. Светкина, Л.А. Якубович // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. – Харків: НТУ ХПІ, 2005. –

№ 40. – С. 126 – 132.

*Здобувачем досліджено зміну адсорбційних властивостей штучної суміші мінералів від інтенсивності віброударного подрібнення.*

36. Светкина Е.Ю. Интенсификация процесса выщелачивания путем виброударной активации минералов / Е.Ю. Светкина // Зб. наук. праць Національного гірничого університету. – Дніпропетровськ: НГУ, Навчальна книга, 2005. – № 21. – Том 5. – С. 277 – 285.

37. Светкина Е.Ю. Влияние виброударной активации минералов на металлургические свойства руд / Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Вісник Криворізького Національного технічного університету. – Кривий Ріг: КриворіжНТУ, 2005. – № 5. – С. 36 – 40.

*Здобувачем досліджено зміну металургійних властивостей готового концентрату шляхом активації його при віброударному подрібненні.*

38. Светкина Е.Ю. Использование виброударной механоактивации при регенерации оборотных вод процесса флотации руд / Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Збагачення корисних копалин: Зб. наук. пр. – Дніпропетровськ: НГУ, 2006. – Вип. 25(66) – 26(67). – С. 107 – 111.

*Здобувачем досліджено режими оброблення зворотних вод при віброударному навантаженні руд.*

39. Светкина Е.Ю. Повышение степени извлечения полезных компонентов при селективной флотации направленным виброударным воздействием на кристаллическую решетку минералов / Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Збагачення корисних копалин: Зб. наук. пр. – Дніпропетровськ: НГУ. – 2007. – Вип. 31(72). – С. 66 – 71.

*Здобувачем досліджено зміну кристалічної решітки мінералів при їх активації шляхом подрібненні.*

40. Светкина Е.Ю. Процессы поверхностной и объемной ионизации активированного слоя при вибронагрузении материалов в вертикальной вибрационной мельнице / Е.Ю. Светкина, Л.А. Якубович // Вібрація в техніці та технологіях. – Вінниця: ВНАУ, 2007. – №3(48). – С.101 – 104.

*Здобувачем досліджено теоретичні особливості активації мінералів в віброударному млині, утворення об'ємної іонізації.*

41. Светкина Е.Ю. Параметры оптимизации процесса виброударной активации / Е.Ю. Светкина // Науковий вісник Національного гірничого університету. – Дніпропетровськ: НГУ, 2008. – №11. – С. 58 – 60.

42. Светкина Е.Ю. Механизм селективной флокуляции виброактивированных руд и минералов / Е.Ю. Светкина // Збагачення корисних копалин: Зб. наук. пр. – Дніпропетровськ: НГУ. – 2009. – Вип. 36(77) – 37(78). – С. 130 – 137.

43. Светкина Е.Ю. Физико-химическая картина подготовки водугольного топлива при виброударной обработке материала / В.П. Франчук, Е.Ю. Светкина, А.В. Анциферов, А.И. Егурнов // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2009. – № 24. – С. 137 – 144.

*Здобувачем досліджено теоретичне та експериментальне обґрунтування*

*режимів приготування водовугільних суспензій при віброударному подрібненні.*

44. Svetkina Y. Feature of selectivity process of borehole underground coal gasification/ Y. Svetkina, V. Falshtyns'kyu, R. Dychkovs'ky // New techniques and Technologies in Mining. – Boca Raton – London – New York – Leiden: CRC Press Taylor & Fracis Group, Boock. – 2010. – P. 219 – 221.

*Здобувачем досліджено твердофазні реакції при застосуванні активованих катализаторів в процесі підземної газифікації вугілля.*

45. Svetkina O. Mechanism of ores selective flotation containing Au and Pt./ O. Svetkina // Technical and Geoinformational Systems in Mining. – Boca Raton – London – New York – Leiden: CRC Press Taylor & Fracis Group, Boock. – 2011. – P. 193 – 196.

46. Svetkina O. Monitoring of quality of mineral by method of conductivity/ O.Svetkina // Geomechanical Processes During underground Mining. – Boca Raton – London –New York – Leiden: CRC Press Taylor & Fracis Group, Boock.– 2012. – P. 141 – 147.

47. Светкина Е.Ю. Прогнозирование механохимической активации минералов в процессе обогащения полезных ископаемых / Е.Ю. Светкина, О.Г. Безрукава, Ю.Б. Виноградов // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ «ХПІ», 2012. – № 59(965). – С. 91 – 96.

*Здобувачем досліджена розробка фізичної моделі механохімічної активації шляхом віброударного навантаження.*

48. Светкина Е.Ю. Закономерности формирования структуры и прочности твердеющей закладки при разной дисперсности вяжущего материала / Светкина Е.Ю., Петлеваний М.В. // Зб. наук. праць Національного гірничого університету – Дніпропетровськ: НГУ, 2012. – № 37. – С. 80 – 87.

*Здобувачем досліджено аналіз закономірностей і теоретичне пояснення хімізму процесу.*

49. Светкина Е.Ю. Интенсификация процесса обогащения при виброударной активации минералов / Е.Ю.Светкина // Науковий вісник Національного гірничого університету. – Дніпропетровськ: НГУ, 2013. – №2. – С. 38 – 43 (*входить до науково-метричної бази Scopus*)

50. Svetkina O. Receipt of coagulant of water treatment from radio-active elements // Mining of Mineral Deposits. – Boca Raton – London – New York – Leiden: CRC Press Taylor & Fracis Group, Boock. – 2013. – P. 227 – 230.

51. Svetkina O. Preparation of filler-stabilizer for composite materials // Progressive Technologies of Coal, Coalbed Methane, and Ores Mining. – Boca Raton – London – New York – Leiden: CRC Press Taylor & Fracis Group, Boock. – 2014. – P. 405 – 409.

52. Пат. №2040964, Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> J21/00, J32/00. Носитель для катализаторов на изобретение / Третьяков А.С., Челпанов И.П., Светкина Е.Ю., Анциферов А.В., Франчук В.П., Чмиленко Ф.А., Федаш В.П.; заявитель и патентообладатель Научно-производственное объединение «Теплоэнергомаш» (UA). – №92008302/04, заявл. 25.11.1992; опубл. 09.08.1995. Бюл. № 22.

*Здобувачем досліджена зміна хімічного складу залізної руди шляхом активації*

її в віброударному млині.

53. Пат. №2089289, Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> B01 J23/847, J103/52, J103/62, J103/12. Катализатор для очистки дымовых газов от SO<sub>2</sub> / Третьяков А.С., Челпанов И.П., Светкина Е.Ю., Анциферов А.В., Франчук В.П., Чмиленко Ф.А., Федаш В.П., Сидорова Л.П.; заявитель и патентообладатель Научно-производственное объединение «Теплоэнергомаш» (UA). – №92009004/04, заявл. 27.11.1992; опубл. 10.09.1997. Бюл. № 25.

*Здобувачем досліджено приготування каталізатора шляхом спільної активації компонентів.*

54. Пат. №2111051, Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C01B1 17/69, B01 J23/78, 23/76, B01 J101:62. Катализатор для окисления сернистого ангидрида / Третьяков А.С., Челпанов И.П., Светкина Е.Ю., Анциферов А.В., Франчук В.П., Чмиленко Ф.А., Федаш В.П.; заявитель и патентообладатель Научно-производственное объединение «Теплоэнергомаш» (UA). – №92008301/04, заявл. 25.11.1992; опубл. 20.05.1998. Бюл. 14.

*Здобувачем досліджено вибір режимів активації компонентів каталізатора шляхом зміни властивостей складових частин у віброударному млині.*

55. Пат. № №2111790, Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> B01 J23/847, J23/888, B01 D53/50, B01 J101:62. Катализатор для окисления диоксида серы / Третьяков А.С., Челпанов И.П., Светкина Е.Ю., Анциферов А.В., Франчук В.П., Чмиленко Ф.А., Федаш В.П., Сидорова Л.П., заявитель и патентообладатель Научно-производственное объединение «Теплоэнергомаш» (UA). – №92008077/04, заявл. 27.11.1992; опубл. 27.05.1998. Бюл. № 15.

*Здобувачем досліджено вибір режимів активації компонентів каталізатора з метою підвищення адсорбційних властивостей каталізатора.*

56. Пат. 59929А, Україна, C08L27/06, C08K3/34. Спосіб одержання стабілізатора і термостабільний вогнестійкий композиційний матеріал / Анциферов О.В., Светкіна О.Ю., Франчук В.П. (Україна); заявник і патентовласник Національний гірничий університет. – №2002129779, заявл. 06.12.2002, опубл. 15.09.2003. Бюл.№9.

*Здобувачем досліджено вибір антипіруючих добавок і розробка технології одержання композиційних матеріалів.*

57. Светкина Е.Ю. Возможности вертикальной вибрационной мельницы для получения новых материалов / А.В. Анциферов, Е.Ю. Светкина., В.П. Франчук // Информатизация та нові технології. – К.: Державний комітет України з питань науки, техніки та промислової політики, 1996. – № 3 – 4. – С. 5 – 9.

*Здобувачем досліджено механізм зміни властивостей матеріалів при подрібненні.*

58. Светкина Е.Ю. Контроль качества минерального сырья методом электропроводности/ Е.Ю. Светкина, Б.В. Виноградов // Якість мінеральної сировини / Зб. наук. праць. – Кривий Ріг: Мінерал, 2005. – С. 83 – 87.

*Здобувачем досліджено методи визначення якості матеріалів шляхом їх активації.*

59. Светкина Е.Ю. Фазовые переходы в зоне нагружения при виброударных воздействиях / А.В. Анциферов, Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Фізика і техніка високоенергетичної обробки матеріалів: [зб. наук. ст. / під. ред. Соболева В.В. и др.] – Дніпропетровськ: АРТ – ПРЕСС, 2007. – С. 52 – 61.

*Здобувачем досліджено процеси активації при виброударной подрібненні тугоплавких матеріалів.*

60. Светкина Е.Ю. Мониторинг качества минерального сырья методом электропроводности / Е.Ю. Светкина // Збагачення корисних копалин: Зб. наук. пр. – Дніпропетровськ: НГУ, 2010. – Вип. 41(82) – 42(83). – С. 269 – 276.

61. Светкина Е.Ю. Механизм флотации минералов, активированных в вертикальной вибрационной мельнице / Е.Ю. Светкина // Збагачення корисних копалин: Зб. наук. пр. – Дніпропетровськ: НГУ, 2011. – Вип. 45(86). – С. 127 – 132.

62. Светкина Е.Ю. Стабилизация композиционных материалов за счет активации минералов путем вибронгружения / Е.Ю. Светкина // Матеріали Міжнар. наук.–техн. конф. «Проблеми механіки гірничо-металургійного комплексу». – Дніпропетровськ: НГАУ, Навчальна книга.–2002. – С. 25.

63. Светкина Е.Ю. Активация тугоплавких материалов методом виброударного воздействия / Е.Ю. Светкина // Міжнар. наук. школа «Вібротехнологія - 2001»: Матеріали комплексу наук. заходів країн СНД. – Одеса: НВО «ВОТУМ», 2001. – Вып.11. – С.24.

64. Светкина Е.Ю. Возможности применения вертикальных вибрационных мельниц в горной промышленности / Е.Ю. Светкина // Міжнар. наук. школа «Вібротехнологія - 2002»: Матеріали комплексу наук. заходів країн СНД. – Одеса: НВО «ВОТУМ», 2002. – Вып. 12. – С.29 – 30.

65. Светкина Е.Ю. Активация железной руды при вибронгружении / Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Материалы IV Конгресса обогатителей стран СНГ. – М.: Альтекс, 2003. – С. 10 – 13.

*Здобувачем досліджено теоретичні та експериментальні особливості активації залізних руд у виброударному млині.*

66. Светкина Е.Ю. Интенсификация процесса сепарации путем виброударной активации минералов / Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Материалы V Конгресса обогатителей стран СНГ. – М.: Альтекс, 2005. – С. 10 – 13.

*Здобувачем досліджено вплив попередньої активації на процес флотації мінералів.*

67. Светкина Е.Ю. Влияние технологических параметров виброударного нагружения на процесс рудоподготовки / Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Форум гірників – 2006. Матер. міжнар. конф. 30.09 – 3.10. – Дніпропетровськ: НГУ, 2006. – С. 64 – 70.

*Здобувачем досліджено вплив попередньої активації на процес збагачення корисних копалин.*

68. Светкина Е.Ю. Активация алюмосиликатов путем виброударного нагружения / Е.Ю. Светкина // Школа підземної розробки. III Міжнар. наук. – прак. конф. – Дніпропетровськ: НГУ. – 2009. – С. 255-265.

69. Светкина Е.Ю. Стабилизация водоугольных суспензий / Е.Ю. Светкина // Школа підземної розробки. V Міжнар. наук. – прак. конф. – Дніпропетровськ: НГУ. – 2011. – С. 349 – 356.

70. Светкина Е.Ю. Интенсификация процесса обогащения нефелиновых сиенитов при виброударном нагружении / Е.Ю. Светкина // Форум гірників: матеріали міжнар. конф. – Дніпропетровськ: НГУ, 2014. – Т. 1 .– С. 169 –176.

## АННОТАЦІЇ

**Светкіна О.Ю. Закономірності активації твердих речовин при віброударному подрібненні.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2015 р.

Дисертація присвячена розробці методів підготовки мінералів до сепарації шляхом віброударної активації, а також розробці теоретичних основ процесу віброударної активації твердих тіл, вивченню змін реакційної здатності диспергованих частинок, в результаті якої відбуваються зміни фізико-хімічних властивостей.

У роботі обґрунтовано раціональні режими подрібнення, які забезпечують необхідний рівень активації і призводять до появи заданих властивостей кінцевого продукту, відпрацьовано технологічні режими віброударної активації деяких матеріалів і рекомендовані для використання спільно з віброударним млином в технологічних процесах підготовки мінералів до сепарації. Досліджено вплив віброударної активації мінералів на процес сепарації мінералів. З'ясовано, що після попереднього віброударного навантаження матеріалів виникає додаткова іонізація, в результаті якої з'являється можливість використання віброударної активації мінералів, як нового методу інтенсифікації фізико-хімічних процесів.

Розроблено новий метод визначення якості складу композиційних матеріалів, в результаті якого забезпечується протікання твердофазних і гетерогенних реакцій за двома напрямками: радикально-ланцюговому і іонно-молекулярному. Встановлено, що в результаті віброударної активації мінералів відбувається спрямована зміна електрофізичних і магнітних властивостей, що забезпечує до вилучення до 80% корисних компонентів попередньою сепарацією.

*Ключові слова:* подрібнення, вертикальний вібраційний млин, процес подрібнення, закономірності подрібнення, адсорбція, каталізатори, термостабільність, інгібітори термічного розкладання

**Светкина Е.Ю. Закономерности активации твердых веществ при виброударном измельчении.** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.08 – процессы и аппараты химической технологии. –

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, 2015 г.

Диссертация посвящена разработке методов подготовки минералов к сепарации путем виброударной активации, а также разработке теоретических основ процесса виброударной активации твердых тел, в результате которой происходят изменения физико-химических свойств, активированных материалов.

В работе обоснованы технологические режимы измельчения, которые обеспечивают необходимый уровень активации и приводят к появлению заданных свойств у конечного продукта, отработаны технологические режимы виброударной активации некоторых минералов и рекомендовано использование вертикальной вибрационной мельницы (МВВ) в технологических процессах подготовки минералов к сепарации.

Выяснено, что после предварительного виброударного нагружения материалов возникает дополнительная ионизация, в результате которой происходит интенсификация процессов сепарации руд и продуктов обогащения, а также происходит снижение температуры восстановления и обжига концентратов; стабилизация водоугольных суспензий.

Показана зависимость между виброударной активацией минералов и коагуляционной устойчивостью дисперсных систем, а также получены водоугольные суспензии, имеющие удельную теплоту сгорания, равную теплоте сгорания угля более высокой степени метаморфизма по сравнению с активируемым, но с преимуществами жидкого топлива перед пылевидным, в частности:

а) повышаются адсорбционные характеристики и пластическая прочность дисперсий, а также изменяется электрокинетический потенциал, что приводит к седиментационной устойчивости водоугольных суспензий до 3-4 суток без применения ПАВ и других стабилизаторов;

б) повышается эффективность очистки сточных и шахтных вод: увеличивается скорость осаждения примесей в 2 раза и уменьшается содержание солей рутения до 80-90%.

Показано, что селективное выщелачивание и экстракция минералов повышаются от кристаллохимических и структурных факторов, возникающих избирательно при виброударной активации. Получены новые 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, влияющих на свободную энергию поверхности минералов.

Обоснован новый метод получения композиционных материалов с повышенными адсорбционными свойствами, заключающийся в виброударном нагружении минералов при измельчении. Впервые получены термо- и огнестойкие композиционные материалы, значительно превосходящие промышленные аналоги; созданы катализаторы дымовых газов на основе окисленных кварцитов. Доказано теоретически и подтверждено экспериментально, что активированные антипирирующие добавки ингибируют

процесс термического разложения композиционных материалов одновременно по двум механизмам: свободно-радикальному и ионно-молекулярному. Для контроля качества минерального сырья предложен метод мониторинга стадий обогащения руд по электропроводности.

*Ключевые слова:* измельчение, вертикальная вибрационная мельница, процесс измельчения, закономерности измельчения, адсорбция, катализаторы, термостабильность, ингибиторы термического разложения.

**Svetkina O.Yu. Mechanism of activation solid at vertical vibration mill.** – Manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Technical sciences, specialty 05.17.08 – Processes and devices of chemical technology. – National Technical University “Kharkiv Politechnical Institute”, 2015.

Dissertation is devoted to the development of the methods to prepare minerals for the separation by vibroimpact activation, also the development of theoretical foundations of the solids vibroimpact activation, the studying of the fine particles reactionary abilities, resulting in the change of physical-chemical properties.

The grinding technological modes, providing the necessary activation level and obtaining of the final product specific properties, are grounded in the work. The technological modes of several materials vibroimpact activation are worked out and recommended to application together with vertical vibration mill (MVV) in the technological processes of the minerals preparation for separation.

The minerals vibroimpact activation influence on the minerals separation is investigated. It has been found out, that the additional ionization is appeared after the materials vibroimpact activation. As the result, there is a possibility to use the minerals vibroimpact effect as a new method to intensify the processes of the ores and the dressing products separation, the reactions proceeds faster and the temperatures of the concentrates reduction and burn are decreased, the water-coal suspensions are stabilized.

The new method to determine the composites structure quality is developed. The new principle of the separation process intensification based on the initial products vibroimpact activation, leading in turn to the solid-phase and heterogeneous reactions of two directions – the radical-circuit and the ionic-molecular, is showed. It has been set, that the electrical-physical and the magnetic properties are directedly changed during the minerals vibroimpact activation. The last one results in the useful components extraction to the level of 80% by preliminary separation, reducing twice the raw materials treatment volumes.

*Key words:* grinding, vertical vibrating mill, grinding process, the grinding patterns, adsorption, catalysts, thermal stability, thermal decomposition inhibitors.

*Светкина*



**Светкіна Олена Юріївна**

**ЗАКОНОМІРНОСТІ АКТИВАЦІЇ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН ПРИ  
ВІБРОУДАРНОМУ ПОДРІБНЕННІ**

(Автореферат)

Підп. до друку 04.11.2015. Формат 60 × 90/16.  
Папір офсет. Ризографія. Ум. друк. арк. 1,9  
Обл.-вид. арк. 1,9. Тираж 120 прим. Зам. № 730

Державний ВНЗ «Національний гірничий університет»  
49005, м. Дніпропетровськ, просп. К. Маркса, 19.