

На правах рукописи

Храпов -

ХРАПОВ Игорь Валерьевич

Наноразмерные исследования материалов лазерной агломерации ультрадисперсных включений в минеральном и техногенном сырье

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Курск 2013

Работа выполнена в Юго-Западном государственном университете на кафедре «Нанотехнология и инженерная физика» и Региональном центре нанотехнологий

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор
Кузьменко Александр Павлович

Официальные оппоненты:

Емельянов Виктор Михайлович,
доктор технических наук, профессор,
Юго-Западный государственный
университет, руководитель
НОЦ «Наноэлектроника»

Жуков Евгений Александрович,
доктор физико-математических наук,
Тихоокеанский государственный универси-
тет, кафедра «Электротехника и электрони-
ка»

Ведущая организация:


Белгородский государственный националь-
ный исследовательский университет

Защита состоится 21 ноября 2013 г. в 13.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.105.04 при Юго-Западном государственном университете по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, ауд. Г-8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Юго-Западного государственного университета, по адресу г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Автореферат разослан 18 октября 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного
совета Д 212.105.04, кандидат
физико-математических наук



Рослякова Л.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Уникальность физико-химических свойств золота, серебра, платины и других платиноидов всегда находилось в области пристального интереса исследователей. Интерес к этим металлам имеет устойчивую тенденцию роста, что в значительной мере обусловлен на всех этапах от добычи и до практического применения. На последнем уровне, в связи с развитием нанотехнологий, открылись новые горизонты применения наноразмерных благородных металлов.

Характерной особенностью настоящего момента является тот факт, что в условиях все более обостряющейся проблемы, в значительной степени обусловленной истощением в географически доступных зонах стратегических запасов благородных металлов, возникает острая необходимость введения в промышленный оборот месторождений, содержащих наноразмерное, ультрадисперсное и тонкое золото, входящее в сульфидные соединения и структурно-сложные сростки, что резко ограничивает уровень извлечения (его величина не превышает 50%).

При добыче вся последовательность технологических операций реализуемых в процессе обогащения благородных металлов из минеральных продуктов имеет очевидную направленность – повышение эффективности извлечения ценных компонентов. Вполне естественной становится задача снижения затрат на эти цели, что фактически недостижимо в рамках действующих горнодобывающих предприятий, занятых добычей, в частности, благородных металлов, основанной на использовании традиционных, сложившихся технологий. Наиболее существенный прирост извлечения таких благородно-металльных включений достигается при воздействии мощными наносекундными электромагнитными импульсами, пучками ускоренных электронов, ультразвуковой обработки, воздействий СВЧ-излучения, электроимпульсных, магнитно-импульсных, электрохимических, электродинамических и ударно-волновых. Интенсивное развитие и создание новых поколений лазерной техники (эффективные полупроводниковые лазерные источники на гетероструктурных переходах с промышленно значимой выходной мощностью излучения, иттербиевые волоконные лазерные источники с мощностями до нескольких десятков киловатт) открывает новые горизонты их практического применения, делает целесообразными работы по изучению лазерного взаимодействия с минеральными соединениями, содержащими нано- и ультрадисперсные благородно-металльные включения.

Предварительно полученные результаты в этом направлении позволили обнаружить явление лазерной агломерации нано- и ультрадисперсных включений [1], предложить на его основе способ обогащения [2]. Построение качественной физической модели, описывающей всю совокупность взаимосвязанных процессов инициации

руемых лазерным излучением в весьма сложных многокомпонентных, гетерогенных и гетерофазных системах, установление рациональных режимов и параметров лазерной обработки минеральных соединений, содержащих нано- и ультрадисперсные включения благородных металлов и платиноиды с целью их эффективного извлечения, представляет актуальную научную и экономически востребованную задачу.

Цель диссертационной работы

Целью данной диссертационной работы являлось изучение инициируемых лазерным излучением процессов дефрагментации, термокапиллярного извлечения и агломерации ультра- и нанодисперсных металлических включений в составе минерального и техногенного сырья.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать комплекс технологических решений для использования типовой лазерной технологической установки по исследованию лазерного воздействия на минеральные и техногенные системы.
2. Оработать методики комплексных структурных, элементных и фазовых исследований составов, и структуры для сквозного контроля до- и после лазерной обработки минерального сырья и техногенных продуктов, содержащих ультра- и нанодисперсные металлические включения.
3. Установить особенности и закономерности характеризующие процессы лазерной обработки модельных материалов с известным уровнем содержания ультра- и нанодисперсных включений благородных металлов.
4. Построить качественную физическую модель процессов, инициируемых в минеральном сырье и техногенных продуктах, содержащих ультра- и нанодисперсные включения благородных металлов.
5. Провести комплекс исследований по лазерной обработке минерального сырья и техногенных отходов горнодобывающих производств Курской области.
6. Разработать практические рекомендации по внедрению результатов исследований на горно-обогатительных производствах, в геологоразведочных экспедициях.

Научная новизна работы

1. Доказано, что при лазерном воздействии на минеральные и техногенные системы доминирующим является термокапиллярный механизм, обуславливающий извлечение ультра- и нанодисперсных металлических включений.

2. Установлено, что при лазерной обработке в минеральных и техногенных составах инициируются процессы в следующей последовательности: дефрагментация исходных материалов, термокапиллярное извлечение и агломерация ультра- и нанодисперсных металлических включений.

3. Экспериментально доказано, что при воздействии на минеральное сырье и техногенные продукты лазерным излучением с мощностью в диапазоне (100 – 300 Вт) влиянием окислительно-восстановительных термохимических реакций можно пренебречь, так как их время протекания, определенное в соответствии с законом Аррениуса, более, чем на порядок превышает время обработки – 30 с.

Положения, выносимые на защиту

1. Механизм термокапиллярного извлечения металлических включений, в частности, благородных металлов и платиноидов, инициируемый лазерным излучением.

2. Параметры и режимы лазерной обработки минерального сырья и техногенных продуктов, содержащих металлические включения, в том числе, благородные металлы и платиноиды, при которых вызывается последовательно: дефрагментация, термокапиллярное извлечение и агломерация.

3. Результаты исследований процессов и продуктов лазерной обработки модельных и природных минеральных и техногенных соединений, содержащих нано- и ультрадисперсные включения благородных металлов, и платиноидов, подтверждающие ее эффективность.

Практическая значимость работы

Полученные результаты, установленные рациональные параметры и режимы лазерного воздействия, последовательность протекающих при этом процессов: «дефрагментация – термокапиллярное извлечение – агломерация» позволили разработать способ выделения ультра- и нанодисперсных благородных включений из минерального сырья и техногенных продуктов и предложить установку для его осуществления, которые могут использоваться как для определения содержания благородно и платиноидных включений в минеральном сырье и техногенных продуктах на этапе геолого-разведочных поисковых работ при оценке промышленно-значимых вновь открываемых месторождений, так и для практической реализации в условиях действующего горно-добывающего производства.

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечена обоснованностью используемых методов и воспроизводимостью, проведено на представительном количестве экспериментальных данных, получено с ис-

пользованием современных методик исследования (конфокальная, атомно- силовая, сканирующая электронная микроскопии, энергодисперсионный и рентгенофазовый анализы, ИК-Фурье спектроскопия и рамановская микроспектрометрия), на основе качественной физической модели получены адекватные оценки основных параметров лазерной обработки.

Апробация результатов работы: Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: «Проведение научных исследований в области индустрии наносистем и материалов» Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи. Белгород, 16-20 ноября 2009г., «Международный Форум по Нанотехнологиям 09», Москва, 6 – 8 октября 2009 г., «Проблемы комплексного освоения георесурсов» IV Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых, Хабаровск, 27-29 сентября 2011 г., «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» II Междунар. науч.-практ. конф., посвященной Междунар. году химии, 17 – 20 мая 2011г., Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, «Современные инструментальные методы, информационные технологии и инновации» VIII межд. науч. конф. Юго-Зап. гос. ун-т. Курск. 2011., «Modern laser physics and laser-information technologies for science and manufacture» 1st International Russian-Chinese conference, September 23-28. 2011. Suzdal/Vladimir (Russian).

Работа по тематике исследований поддерживалась Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (грант П547 «Механизмы самоорганизации в наномасштабных системах по структурным и химическим данным»).

Личный вклад автора

Автором работы получены основные результаты, установлены рациональные параметры и режимы лазерной обработки исследованных минеральных соединений и техногенных продуктов, проведен анализ и идентифицированы полученные данные, предложена качественная физическая модель процесса извлечения благородных и платиноидных металлических включений (Письма в ЖТФ. 2009. 35(18), Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2011. № 6) разработан способ и установка для практической реализации предлагаемой технологии обогащения (Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012 № 3).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. В соответствии с областью исследования специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» диссертация включает в себя теоретическое и экспериментальное исследование лазерного излучения на минеральные соединения и техногенные продукты,

содержащие ультра- и нанодисперсные включения благородных и платиноидных металлов. Полученные научные результаты соответствуют пунктам 4 и 7 паспорта специальности: «Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ» и «Технические и технологические приложения физики конденсированного состояния»

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из списка сокращений и обозначений, введения, четырех глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 152 страницы, включая 32 рисунка и 21 таблицы. Список цитируемой литературы включает 155 наименований. Основные результаты, представленные в диссертации, опубликованы в 12 научных трудах, из них 4 – в рецензируемых научных журналах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи, научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту; отмечено, что работа была представлена на Международных конференциях с участием специалистов, как в области физики конденсированного состояния, так и занятых проблемами обогащения и добычи трудноизвлекаемых полезных ископаемых, поддерживалась в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (грант П547).

В **первой главе** обоснован выбор темы исследований по изучению процессов инициируемых лазерным излучением в минеральном сырье и техногенных продуктах для повышения уровня извлечения металлических, в том числе, благородных включений. Проведен анализ и детально рассмотрены существующие методы извлечения нано- и ультрадисперсных металлических, в том числе, благородных включений. Среди них выделена обработка лазерным излучением.

Проведен качественный анализ физико-химических процессов в дисперсных гетерогенных и гетерофазных материалах, инициируемых лазерным излучением (ЛИ), среди которых доминирующими являются теплофизические, так как лазерное излучение выступает в качестве источника тепла, обеспечивающего высокие скорости разогрева ($10^6 - 10^8$ град/с) вплоть до плазмообразования. Приведено теоретическое описание явления капиллярной термоконцентрационной неустойчивости, возникающие в гетерогенных и гетерофазных системах при лазерной обработке [3].

Во **второй главе** проанализированы технические возможности применяемого для исследований технологического оборудования и лазерных источников, с указа-

нием роли и порогов влияния на режимы обработки, как оптико-физических параметров (мощности, модового состава, поляризации, угловой расходимости), так и характеристик технологического оборудования, в частности, заданной скорости сканирования излучения, которая играет важную роль в определении рациональных режимов обработки.

Проведена всесторонняя характеристика объектов исследования благородных металлов и платины, отмечено, что к наиболее важным параметрам этих металлов относится потенциал ионизации, которые определяют их устойчивость к химическим воздействиям, а также проявлению металлической связи. Представлена сложившаяся классификация распределения по размерам благородных и платиноидных металлов. Детально описан элементный, минералогический состав, данные спектрального и пробирного анализов отобранных для исследований образцов из месторождений Курской области. Описаны методики подготовки образцов для исследований, и технологическая оснастка для осуществления лазерной обработки, что для наглядности продемонстрировано на рис. 1. Процессы лазерной обработки изучались на технологических комплексах на Курском ОАО «Прибор».

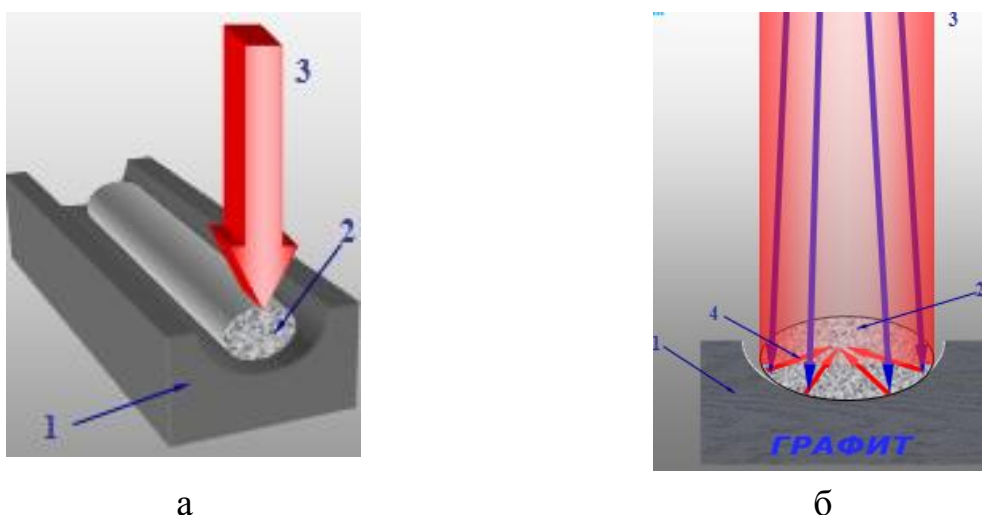


Рис. 1. Схема обработки лазерным излучением: 1 – графитовая кювета, 2 – обрабатываемые материалы, 3 – пучок ЛИ, 4 – ход лучей

Во всех случаях интенсивность лазерного излучения вызывала переплав исходных продуктов. Это достигалось либо варьированием частоты следования импульсов в пределах от 1 до 100 Гц, длительности импульсов от 100 мкс до 1 мс, при энергии лазерного излучения вплоть 100 мДж – в импульсном режиме с твердотельным лазерным источником на основе YAG: Nd^{3+} с генерацией на $\lambda = 1064$ нм (твердотельный лазер ЛТА4 – 1), либо непрерывным излучением с мощностью до 300 Вт, импульсной модуляцией выходной мощности с частотой 2 кГц и временем включения/выключения изменяемым до 100 мкс (оптоволоконный лазер активированный иттербием ЛС – 1).

Отмечается, что лазерная обработка дисперсных гетерогенных и гетерофазных материалов, к которым относятся исследуемые объекты, в полной мере, не может быть описана аналитически, однако это не исключает возможности оценить некоторые параметры процесса лазерной обработки. К примеру, на основании закона Аррениуса, определяющего количество прореагировавшего материала: $\partial N/\partial t = Kf(N)\exp(-E_a/kT)$, где N – концентрация реагирующего вещества, K – коэффициент, определяющий скорость протекания химических реакций, учитывающий частоту столкновений реагирующих частиц, $f(N)$ – функция, соответствующая механизму реакции, E_a – энергия активации, k – постоянная Больцмана, T – температура. При условии, что $E_a - E > 0$, которое выполнимо практически для всех изучаемых соединений, может быть определено максимальное количество реагента на выходе, когда $f(N) = 1$: $N = N(T_{\max})$, что достигается при $T = T_{\max} \sim T_{\text{пл}}$.

Отсюда можно оценить верхнюю границу времени протекания такой реакции – t_p : $t_p = N(T_{\max}) \exp(-E_a/kT)/K$, что составляет сотни секунд. Это указывает на невозможность в процессе лазерной обработки прямого восстановления металлов. В этой связи, благородные металлы в виде самородков, не образующие устойчивые природные химические соединения, в результате лазерной обработки вполне могут выделяться из минеральных сростков после дефрагментации исходных соединений.

Здесь же описаны аналитические возможности каждого из используемых методов исследования: поверхностные структурные – конфокальной, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии; химической структуры – инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света; фазового анализа – метод порошковой рентгеновской дифрактометрии. Отмечено, что анализ исследуемых образцов проводился в режиме сквозного контроля: входной контроль – до лазерной обработки и выходной контроль – после обработки.

Третья глава содержит основные результаты по лазерной дефрагментации, термокапиллярному извлечению и агломерации нано- и ультрадисперсного золота из минерального сырья и техногенных продуктов. Для установления основных особенностей и закономерностей, сопровождающих процесс лазерной обработки исследуемых материалов, построения на основе полученных результатов качественной физической модели, были специально подготовлены модельные образцы с включениями ультрадисперсного, коллоидно-ионного и наномасштабного золота с разной изоморфностью, как по составу, так и по структуре, не извлекаемые традиционными методами. На рис. 2 схематично представлена температурно-временная развертка процессов, протекающих при лазерной обработке нано- и ультрадисперсного золота из минерального сырья, и техногенных продуктов.

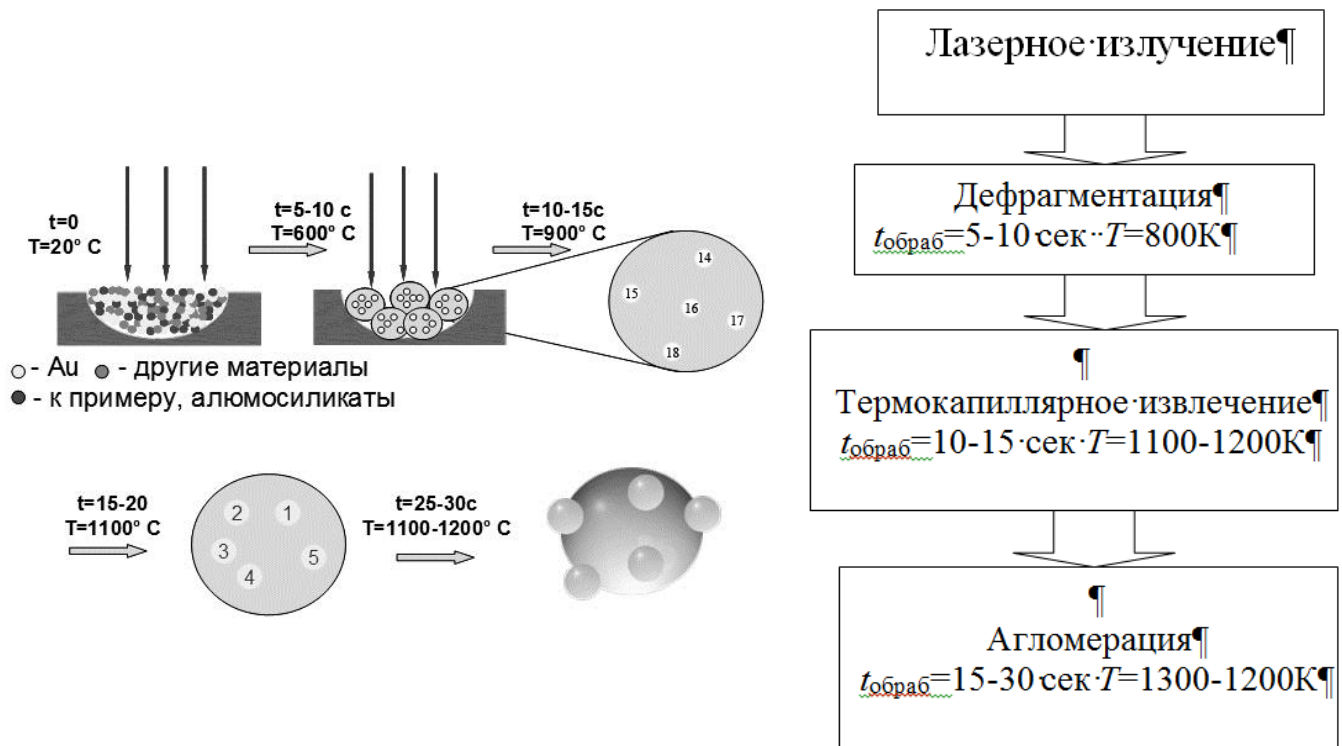


Рис. 2. Иллюстрация развития процесса лазерной агломерации (коалесценции)

Микроскопический анализ топологии поверхности образцов столь сложных минералогических объектов до – (Рис. 3) и после лазерной обработки (Рис. 4) был проведен методом вторичных электронов (SEI-детектор), который обеспечивает качественную регистрацию существенно различающихся по атомным весам элементов, в частности, золота. Помимо этого, проводился элементный энергодисперсионный анализ, результаты которого приведены в табл. 1. Выявлено количественное изменение проявлений золота в продуктах лазерной обработки в зависимости от мощности излучения, что было использовано для определения рациональных режимов и параметров лазерной обработки.

В самом общем виде дифференциальное уравнение, учитывающее вклад наиболее значимых процессов, сопровождающих лазерную обработку столь сложных систем, может быть представлено в следующем виде [4]:

$$\partial(\delta T)/\partial t + T/(\rho c_V)(\partial p/\partial T)_p \nabla v = (Q_V + \rho N q_{\text{химреак.}})/\rho c_V, \quad (1)$$

где p – давление T – температура среды, от которых зависит плотность $\rho = \rho(p, T)$, $\delta\rho, \delta p, \delta T$ – и их изменения, вызванные нагревом среды ЛИ и выделяемой теплотой химической реакции, c_V – теплоемкость при постоянном объеме, Q_V – количество тепла в единице объема, выделяемое при поглощении излучения, $q_{\text{химреак.}}$ – количество тепла, выделяемого единичной массой при химических реакциях, v – скорость движения теплового фронта, которая совпадает со скоростью движения частиц в расплаве.

Таблица 1

Элементный состав образцов тяжелого концентрата после лазерной обработки по данным энергодисперсионного анализа

№ п/п	Название образцов	Элементный весовой состав, %							
		C	Ag	Au	O	Al	Si	K	Fe
1	Золотины сферические	4.45	5.58	89.97					
		42.14	5.89	51.97					
2	Алюмосиликат Au и Ag	16.30	1.73	55.28	17.63	0.84	6.42	0.69	1.11
		44.45	0.73	9.19	36.10	1.01	7.49	0.58	0.65
3	Au и Ag	8.46	3.39	46.52	29.81	0.92	10.69		1.21
		21.58	0.68	7.24	57.12	1.04	11.67		0.67
4	Алюмосиликат C и Ag	13.37	2.64		29.05		13.73		
		30.48	0.64		49.73		13.39		

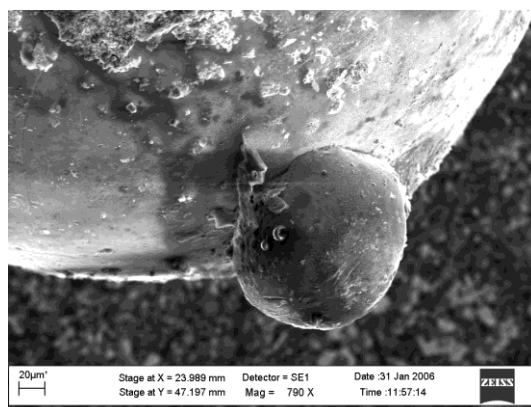


Рис. 3. Растровое электронное изображение структуры глинистого золото-содержащего образца после лазерной обработки

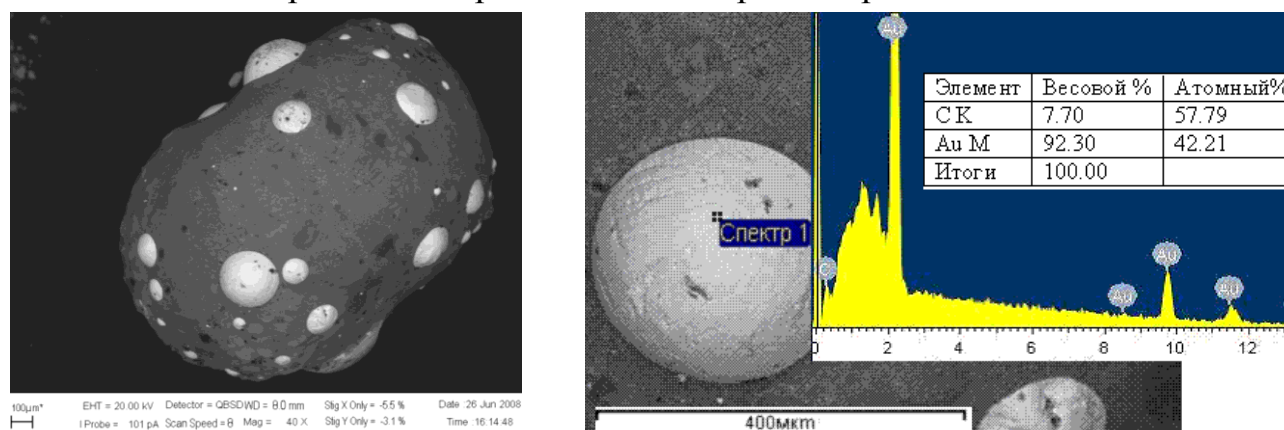


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение продуктов лазерной обработки: слева – общий вид, справа – элементный анализ в выбранной точке

Для упрощения анализа сложных и многостадийных процессов, возникающих в гетерогенных и гетерофазных соединениях под действием ЛИ последовательно рассмотрена роль первичных процессов, таких как нагрев, механическая дефрагментация, плавление, испарение, горение, термоокисление, ионизация и плазменное образование, с последующей кристаллизацией и переходом в конденсированное состояние, а также вторичные эффекты типа оптического пробоя, поглощения излучения плазмой и механической деформации.

Предлагается учитывать нормированный по массе вклад каждого из физических параметров перечисленных процессов: коэффициента поглощения – α , а также всех других физико-химических параметров, удельной теплоемкости, теплоты плавления, испарения, коэффициентов температуропроводности и теплопередачи, других характеристик происходящих процессов. К примеру, накопление теплоты описывается известным выражением: $Q_{\text{нагр.}} = cm\Delta T$, где в качестве удельной теплоемкости берется $c = k_1c_1 + k_2c_2 + \dots + k_nc_n$, где $k_1 = m_1/m$, ..., $k_n = m_n/m$. Аналогично и для других параметров. Общий вид уравнения теплового баланса:

$$Q_{\text{лаз.ист.}} + Q_{\text{крист.}} = Q_{\text{нагр.}} + Q_{\text{пл.}} + Q_{\text{исп.}} + Q_{\text{теплоперед.}} \quad (2)$$

Вводя таким образом теплофизические параметры, в соответствии с их аддитивным вкладом в исследуемых соединениях: λ , L , η – теплоты плавления, испарения и теплопроводности:

$$Q_{\text{лаз.ист.}} = cm\Delta T + \lambda m + Lm_{\text{исп.}} + \eta \pi d(T_{\text{пл.}} - T_{\text{мин.пл.}}), \quad (3)$$

может быть проведен анализ (3) на предмет наиболее практически значимых параметров лазерной обработки: скорости распространения волны плавления вглубь обрабатываемых продуктов – $v_{\text{пл.}}$ и время проплавления насыпного слоя – t . Здесь $T_{\text{пл.}} = (T_{1\text{пл.}} + T_{2\text{пл.}} + \dots + T_{n\text{пл.}})/n$ – усредненная температура плавления, а величина $T_{\text{мин.пл.}} = \text{Min}\{T_{\text{пл.}}\}$. Для этого запишем (3) в виде уравнения, учитывающего коэффициент поглощения – α и начальную интенсивность лазерного излучения – I_0 без учета в силу малости $Q_{\text{исп.}} = Lm_{\text{исп.}}$:

$$I_0\alpha = \rho(L_{\text{пл.}} + c(T_{\text{пл.}} - T_0)), \quad (4)$$

из которого может быть оценена $v_{\text{пл.}}$:

$$v_{\text{пл.}} = I_0\alpha/\rho(L_{\text{пл.}} + C(T_{\text{пл.}} - T_0)) \sim 300 \text{ м/с.} \quad (5)$$

Видно, что величина $v_{\text{пл.}}$ меньше усредненной скорости звука ($v_{\text{пл.}} \ll V_{\text{зв}} \sim 2 \times 10^3 \text{ м/с}$), характерной для обрабатываемых соединений, а значит процесс их плавления является стационарным ($v_{\text{пл.}} \ll V_{\text{зв}} \sim 2 \times 10^3 \text{ м/с}$). С учетом χ – температуропроводности усредненной для всех составляющих материалов, и $l_{\text{пл.}}$ – толщины насыпного слоя материала для обработки примерно равного его поперечному размеру можно определить второй важный параметр обработки – время проплавления насыпного слоя:

$$t = \chi \pi ((\rho l_{\text{пл}} C(T_{\text{пл}} - T_0) / (2I_0 L_{\text{пл}}))^2 \sim 10^{-8} \div 10^{-6} \text{ с.} \quad (6)$$

Из (6) следует, что эффективной и экономически оправданной будет импульсная лазерная обработка (с длительностями не менее сотни мкс). Помимо чисто теплового механизма дефрагментации исходных смесей действует газоструйный механизм разрушения, как это видно из электронно-микроскопического изображения (Рис. 5) поверхности, сформировавшейся в процессе лазерной агломерации золотой пленки (толщиной не более нескольких мкм). На ней отчетливо обнаруживаются каналы выхода газовых струй. Диаметр таких каналов лежит в пределах 1 мкм (Рис. 5, б).

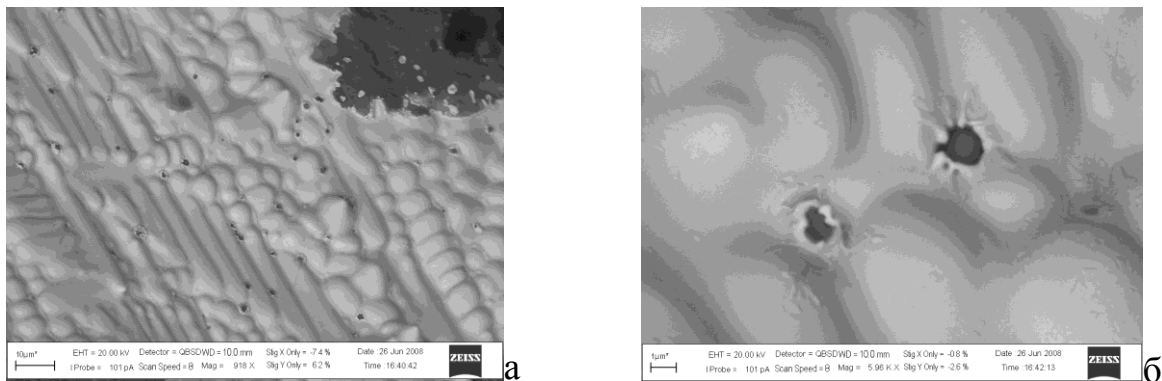


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение поверхности тонкой золотой фольги со следами газоструйного разрыва

Очевидно, что при переходе к жидкофазному состоянию обрабатываемых ЛИ соединений следует учесть гидродинамические явления, для описания которых необходимо совместное решение уравнений неразрывности: $\partial \delta / \partial t + \rho \nabla v = 0$ и гидродинамики: $\partial \delta v / \partial t + \nabla \delta \rho / \rho = 0$, что весьма проблематично в силу гетерогенности и гетерофазности исследуемых систем. Наблюдаемые структурные перестройки преимущественно обуславливаются изменениями энтропии и объема продуктов лазерной обработки, а изменения количеств вещества (вследствие испарения) или зарядов (в процессе плазмообразования) несущественны. Полная внутренняя энергия (U) в таких условиях описывается известным уравнением Гиббса-Гельмгольца: $U = [\sigma + q_s]S$, где σ и q_s – поверхностное натяжение и теплота образования единицы поверхности – S . Такой подход обоснован тем, что в жидком виде благородные металлы и платина обладают наибольшей поверхностной энергией, которая для **Pt** и **Au** составляет 1.82 и 1.1 Дж/м², соответственно, тогда как, к примеру, для **Pb** ее величина составляет 0.453 Дж/м².

В работе проведен анализ опытно наблюдаемых краевых углов (углов смачивания) между жидким золотом и остальной расплавленной массой (Ср. рис. 3 и рис. 4). В соответствии с принципом аддитивности (правило Антонова): $\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2$, где σ_{12} , σ_1 , σ_2 – поверхностные натяжения отдельных фаз, σ_1 жидкофазного тяжелого концентрата (рис. 4) лишь незначительно меньше σ_2 для расплава агломерированного золота, что вызывает частичное смачивание – угол смачивания значи-

тельно больше $\pi/2$, тогда как для алюмосиликатного глинистого соединения поверхностное натяжение оказывается уже существенно меньше ($\sigma_1 \ll \sigma_2$) и угол смачивания меньше $\pi/2$.

Как видно из рис. 5, б толщина золотой фольги, образующейся при агломерации ультра- и нанодисперсного золота, не превышает нескольких микрон. В соответствии с критерием Марангони [3] по величине числа Бонда это указывает на доминирующую роль термокапиллярного механизма при его извлечении, так как:

$$K_{\text{Бонда}} = \rho g \chi h^4 / \sigma < 1. \quad (7)$$

Здесь g – ускорение свободного падения, χ – температуропроводность, h – толщина слоя и σ – поверхностное натяжение среды. Изображения, представленное на рис. 4, указывают на то, что образования макроскопических агломератов из золота на поверхностях оплавления распределяются равномерно, независимо от направления силы тяжести, что также свидетельствует в пользу сделанных выводов и оценок. Большой перепад температур и градиент поверхностного натяжения, вызовет термокапиллярный дрейф вдоль лазерного излучения при $d\sigma/dT > 0$, а за счет термофо-реза ему навстречу при $d\sigma/dT < 0$ [5].

Лазерная агломерация (коалесценция), по сути, выступает в качестве завершающего результата действия градиента силы поверхностного натяжения, когда движения ультра- и нанодисперсных частиц золота к поверхности оплавления сопровождается формированием реально наблюдаемой тонкой фольги.

В **четвертой главе** приведены результаты по лазерной агломерации и извлечению переходных и редкоземельных металлов под воздействием лазерного излучения на образцы минеральных пород, предоставленных ОАО «Югозапгеология» (г. Курск) по месторождениям Курской области, с низким содержанием **Au** и **Ag**, а также образцов Михайловского железорудного месторождения с повышенным содержанием благородных металлов, платиноидов и редкоземельных элементов. Исследования проводились с использованием технологической установки ЛТА4 – 1 с импульсным твердотельным лазерным источником на основе **YAG: Nd³⁺** с генерацией на $\lambda = 1064$ нм и на технологической установке ЛС – 1 с источником непрерывного излучения на основе оптоволоконного лазера, активированного иттербием, на длине волны излучения в пределах $\lambda = 1065 - 1080$ нм в режиме импульсной модуляции выходной мощности (Курское ОАО «Прибор»).

Для изучения изменений, инициируемых ЛИ, осуществлялся сравнительный анализ данных полученных разными аналитическими методами исследований на образцах, как в исходном состоянии, так и после обработки, то есть осуществлялся входной и выходной контроль, который ранее был апробирован на модельных образцах. Предварительно все образцы до – и после обработки анализировались на конфокальном микроскопе, далее проводился растровый электронно-

микроскопический (с энергодисперсионным элементным анализом) и атомно-силовой микроскопический анализ. Установлено, что и исходные продукты и их лазерные спеки обладают значительной неоднородностью, как морфологической, так и фракционной. Гранулометрический анализ изображений внутренних и внешних оболочек, получаемых спеков, в конфокальном и атомно-силовом микроскопе Aist-NT показал, что размеры частиц варьируются в широком диапазоне 1÷500 мкм, а эффективная лазерная обработка достигается при мощности, задаваемой в диапазоне 100÷300 Вт в зависимости от состава образцов.

Анализ результатов сквозного контроля изменений фазовых составляющих, сопровождающих лазерную обработку изучаемых гетерофазных и гетерогенных систем, осуществляемый по данным рентгенофазового анализа, комбинационного (рамановского) рассеяния и ИК-поглощения света, позволил установить наиболее рациональные параметры и режимы их лазерной обработки.

В разделе 4.1 этой главы представлена схема установления таких параметров и режимов лазерной обработки на примере образца кварцевой жилы с пиритом. С этой целью последовательно проводится идентификация спектров ИК-поглощения, рентгенограмм и спектров комбинационного рассеяния света, учитывающая данные элементного анализа. Комплексное использование данных аналитических методов позволяет установить минеральный и химический состав. Лазерная обработка, как правило, вызывает формирование аморфных структур, когда диапазон, допустим ИК-поглощения, значительно возрастает (см. табл. 3, образец №5). Так именно верхняя граница мощности лазерного воздействия, при которой еще сохраняется пиритная фаза с нано и ультрадисперсным сульфидным золотом, соответствует ее рациональной величине. В таблице 2, в качестве примера, приведены данные элементного энергодисперсионного анализа по агломерату железорудного концентрата, которые демонстрируют обнаружение традиционно не извлекаемого нано- и ультрадисперсного золота.

В целом, полученные результаты были положены в основу поданной заявки на Патент РФ (раздел 4.2), подготовленной с учетом результатов Патентного поиска. Изобретение относится к методам высокоэффективного извлечения ультрадисперсных и коллоидно-ионных включений из минерального сырья и техногенных продуктов, основанного на гидродинамических процессах при высокоскоростном плавлении минеральных и техногенных соединений, под управляемым воздействием лазерного излучения.

Предложено техническое решение в виде установки и способа выделения ультрадисперсных и коллоидно-ионных благородных включений из минерального сырья и техногенных продуктов в процессе лазерной дефрагментации, термокапиллярного извлечения и агломерации величина которого, достаточна как для точного

определения, так и последующего обогащения традиционными гравитационными методами. На этой основе существенно расширяется минерально-сырьевая база за счет вовлечения в отработку техногенных дражных полигонов и отвалов действующих добывающих производств, с преимущественно мелким золотом, месторождений, не разрабатываемых из-за отсутствия технологий значимого выделения такого золота и других благородных металлов, с характерной для них аномально высокой величиной поверхностного натяжения. Режим работы, скорость подачи продуктов обработки на подложку и скорость ее перемещения в области лазерного воздействия зависит от уровня наиболее полного переплава исходных продуктов, определяемого по яркости цифровых изображений регистрируемых поперечных профилей рассеянного излучения.

В предлагаемом комплексе оборудования осуществляется автоматическое управление скоростями подачи и перемещения продуктов обработки, а также интенсивностью ЛИ, а за счет действия, вновь открытого, термокапиллярного механизма, достигается высокоуровневое (до 90 %) извлечение, а также агломерации нано и ультрадисперсных благородных включений. После лазерной обработки продукты (с размерами свыше 20 мкм) могут выделяться экологически безопасными гравитационными методами.

Таблица 2

Данные энергодисперсионного анализа по агломерату железорудного концентрата

**EDAX ZAF Quantification (Standard1
Element Normalized
SEC Table : Default**

Element	Wt %	At %	K-Ratio
C K	16.14	31.62	0.0297
O K	19.61	28.83	0.0648
MgK	0.95	0.92	0.0056
AlK	16.42	14.32	0.1143
SiK	15.05	12.61	0.1065
S K	1.12	0.82	0.0084
K K	1.17	0.70	0.0103
CaK	0.84	0.49	0.0078
FeK	20.75	8.74	0.1878
AuL	7.96	0.95	0.0542
Total	100.00	100.00	

Таблица 3

Пример данных об ИК-спектрах для образцов из месторождений Курской области

№ образца	Состояние образца, обработка, Вт	Диапазоны ИК-поглощения, см ⁻¹						
		1	2	3	4	5	6	7
2	исходный	1200÷820	836÷664	645	623÷229	217÷170		
	100	1264÷843	824÷633	525÷241				
3	исходный	1233÷840	824÷712	695	615÷402	400÷383	380÷276	
	150	1300÷860	850÷753	512÷402				
4	исходный	1567÷1310	1207÷840	818÷706	694	608÷401	384÷267	
	100	1277÷831	512÷411					
	150	1277÷831	512÷411					
5	исходный	1582÷1364	1224÷840	817÷710	694	566÷405	400÷272	
	100	1277÷858	845÷762	694	543÷408	400÷352		
	150	1277÷858	845÷762	694	543÷408	400÷352		
6	исходный	1558÷1364	1240÷843	824÷710	694	571÷408	402÷383	384÷270
	100	1290÷854	830÷716	694	546÷404	405÷381	381÷352	

В **заклучении** сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Основные результаты и выводы:

1. С учетом оценок тепло- и оптико-физических параметров, характеризующих режимы и параметры лазерного воздействия на гетерогенные и гетерофазные минеральные и техногенные соединения предложен комплекс технологических решений, обеспечивающих рациональное оплавление исходных исследуемых материалов.

2. Отработаны методики комплексных исследований, как исходных, так и обработанных лазерным излучением минеральных и техногенных соединений, содержащих ультра- и нанодисперсные металлические включения, позволившие реализовать схему сквозного контроля изменений структурных, элементных и фазовых параметров.

3. Установлены особенности и закономерности характеризующие лазерную обработку модельных материалов с известным уровнем содержания ультра- и нанодисперсных включений благородных металлов, которые инициируются лазерным излучением в виде неразрывной последовательности процессов: дефрагментации, термокапиллярного извлечения и агломерации.

4. Построена качественная физическая модель ультра- и нанодисперсных металлических включений, адекватно описывающая процессы, инициируемые воздействием лазерного излучения на минеральное сырье и техногенные продукты, содержащие ультра- и нано-дисперсные включения благородных металлов

5. Проведен комплекс исследований по лазерной обработке минерального сырья и техногенных отходов горнодобывающих производств Курской области, в которых доказана практическая значимость результатов и выводов, следующих из качественной физической модели, основанной на установленном механизме термокапиллярного извлечения для прецизионного определения содержания металлических включений, представленных в ультра- и нанодисперсном виде.

6. Разработана и предлагается для практического применения автоматизированная установка, основанная на применении лазерного излучения для выделения нано- и ультрадисперсных благородных включений из минерального сырья, и техногенных продуктов, работа которой основана на неразрывной последовательности процессов: дефрагментации, термокапиллярного извлечения и агломерации.

Список цитируемой литературы

1. Zukov, E.A. Laser ablation ZrO_2 on a surface (111) silicone and treatment raw mineral containing superdispersed Au. [Текст] / E.A. Zukov, A.P. Kuz'menko, N.A. Kuz'menko, S.V. Nikolenko, N.A. Leonenko // Proceedings of SPIE. The International Society for Optical Engineering. — 2005. — Т. 5851. — С. 62 — 65.

2. Способ лазерного формообразования и обогащения благородных металлов в минеральных ассоциациях / Шевкун Е.Б., Кузьменко А.П., Леоненко Н.А., Ятлукова Н.Г., Кузьменко Н.А. // N 2003135458/02(037974) от 04.12. 2003 на Патент РФ №2255995 от 04.12.2003. МПК 7 C 22 B 11/00, 1/00.

3. Зуев, А.Л. Особенности концентрационно-капиллярной конвекции [Текст] / А.Л. Зуев, К.Г. Костарев // УФН. — 2008. — №178. — Вып. 10. — С. 1065 – 1085.

4. Карлов Н.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. Лазерная термохимия // М.: Наука, 1992. — 296 с.

5. Дьяконов, С.Н. Термофорез касающихся твердых сфер вдоль линии их центров [Текст] / С.Н. Дьяконов, Ю.И. Ялмов // ЖТФ. — 1998. — №68. — Вып. 6. — С. 25 – 313.

Основные публикации по теме диссертации в рецензируемых научных журналах и изданиях:

Публикации в рецензируемых научных журналах и изданиях:

1. Кузьменко, А.П. Термокапиллярный механизм лазерной агломерации ультрадисперсного и коллоидно-ионного золота [Текст] / А.П. Кузьменко, Н.А. Лео-

ненко, В.И. Харченко, Н.А. Кузьменко, И.В. Храпов // Письма в ЖТФ. — 2009. — Т.35. — Вып.18. — С. 1 — 11.

2. Кузьменко, А.П. Термокапиллярный механизм извлечения и лазерной агломерации дисперсного золота из минеральных и техногенных комплексов. [Текст] / А.П. Кузьменко, И.Ю. Рассказов, Н.А. Леоненко, Г.Г. Капустина, И.В. Силютин, Цз Ли, Н.А. Кузьменко, И.В. Храпов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2011. — № 6. — С. 131 — 143.

3. Кузьменко, А.П. Лазерная дефрагментация техногенных продуктов и минерального сырья и термокапиллярное извлечение ультрадисперсного золота [Текст]/ А.П. Кузьменко, Н.А. Леоненко, И.В. Силютин, Н.А. Кузьменко, И.В. Храпов, Г.Г. Капустина // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2012 — № 3. — С.171 — 177.

4. Кузьменко, А.П. Лазерная обработка минерального сырья Курской области [Текст]/ А.П. Кузьменко, Н.А. Леоненко, И.Ю. Рассказов, И.В. Храпов // Известия Юго-Западного Государственного университета. — 2012. — № 4 (43).Ч.2. — С. 232 — 235.

Другие публикации:

5. Кузьменко, А.П. Лазерная агломерация ультрадисперсного и коллоидно-ионного золота [Текст]/А.П. Кузьменко, И.В. Храпов // Проведение научных исследований в области индустрий наносистем и материалов. Всерос. конф. с элементами научной школы для молодежи. БелГУ. — 2009. — С.86 — 89.

6. Кузьменко, А.П. Наномасштабные исследования продуктов лазерной агломерации ультрадисперсного и коллоидного золота [Текст]/ А.П. Кузьменко, Н.А. Леоненко, И.Ю. Рассказов, Н.А. Кузьменко, И.В. Силютин, И.В. Храпов // Международный Форум по Нанотехнологиям 09, 6 — 8 октября 2009. — Сборник тезисов докладов участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. — 2009. — С. 236 — 238.

7. Кузьменко, А.П. Технология лазерной агломерации ультрадисперсных включений золота в составе минерального сырья и техногенных продуктов [Текст]/ А.П. Кузьменко, Н.А. Леоненко, С.М. Бурков, И.В. Силютин, Н.А. Кузьменко, Цз Ли, И.В. Храпов // Инновационная Россия: опыт регионального развития. Сб. н. тр. (Ред. Кол. С.Г. Емельянов, Л.Н. Борисоглебская, отв. ред. Курск. гос. тех. унив. Курск: — 2009. — С. 285 — 291. ISBN 978-5-7681-0564-4.

8. Кузьменко, А.П. Изменение спектральных зависимостей комбинационного рассеяния золотосодержащих минеральных ассоциаций месторождений курской области [Текст]/ А.П. Кузьменко, Н.А. Леоненко, И.В. Силютин, И.В. Храпов, П.В.

Абакумов// Проблемы комплексного освоения георесурсов: материалы IV Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых (Хабаровск, 27 — 29 сентября 2011г.). В 2т. — Хабаровск: ИГД ДВО РАН. — 2011. — Т.11. — С. 336 — 342.

9. Кузьменко, А.П. Извлечение ультрадисперсного золота лазерной обработкой техногенных продуктов и минерального сырья [Текст]/ А.П. Кузьменко, Н.А. Леоненко, Н.А. Кузьменко, И.В. Храпов // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования. сб. ст. II Междунар. науч.-практ. конф. посвященной Международ. году химии, 17-20 мая 2011г. / Редкол.: Л.А. Егельская (отв. ред.) [и др.]. Курск: ЮЗГУ. — 2011. — С. 111 — 117.

10. Кузьменко, А.П. Инициирование процессов разрушения горных пород, дефрагментация и агломерация минерального сырья и техногенных продуктов лазерным излучением [Текст]/ А.П. Кузьменко, Н.А. Леоненко, И.Ю. Рассказов, Г.Г. Капистина, Н.А. Кузьменко, И.В. Храпов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия Физика и Химия. — 2011. — №1. — С. 24 — 31.

11. Храпов, И.В. Механизмы лазерной агломерации техногенных и минеральных продуктов, содержащих золото [Текст]/ И.В. Храпов, А.П. Кузьменко, Н.А. Леоненко // Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации: матер. VIII межд. науч. конф. в 2 ч. Ч.2 / редк. Е.И. Яцун (отв. ред.) [и др]. Юго-Зап. гос. ун-т. Курск: — 2011. — С. 257 — 268.

12. Kuzmenko, A.P. Laser processing of gold-bearing mineral and technogenic medium / A. P. Kuzmenko, N.A. Kuzmenko, I.V. Khrapov, N.A. Leonenko, I.V. Silutin , M.B. Dobromyslov // MLPLIT. Modern laser physics and laser-information technologies for science and manufacture. 1st International Russian-Chinese conference [Текст]/ Youth school-workshop. September 23-28. 2011. Suzdal/ Vladimir (Russian). P. 140 – 142.

Подписано в печать 16.10.2013г. Формат 60×84/16. Печать офсетная.

Печ. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 23.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94