

05;07

Термокапиллярный механизм лазерной агломерации ультрадисперсного и коллоидно-ионного золота

© А.П. Кузьменко, Н.А. Леоненко, В.И. Харченко,
Н.А. Кузьменко, И.В. Силютин, И.В. Храпов

Тихоокеанский государственный университет
Институт горного дела, Хабаровск,
Курский государственный технический университет
E-mail: ark3527@mail.ru

Поступило в Редакцию 1 апреля 2009 г.

По данным атомно-силовых, электронно-микроскопических, включая элементный анализ, исследований продуктов лазерной агломерации ультрадисперсного, коллоидно-ионного золота, входящего в состав минеральных и техногенных продуктов, показано, что доминирующий вклад в процесс его укрупнения от наночастиц до размеров, имеющих практическое значение (вплоть до сотен микрон), вносят термокапиллярные силы.

PACS: 61.80.Ba, 47.55.nb

Минеральные и техногенные продукты, включающие благородные металлы с размерами частиц менее $20\ \mu\text{m}$, сложной формы (пластинчатой или игольчатой), особенно ультрадисперсные и коллоидные, в настоящее время практически не вовлекаются в промышленную переработку, так как все существующие методы обогащения, включая и нетрадиционные с использованием электромагнитных импульсов, не позволяют в полной мере извлекать эти металлы [1,2]. Это объясняется кристаллографическими особенностями, изоморфностью

минералов, возникающей в процессе переработки вторичной минерализацией, невозможностью существующими способами полностью раскрыть сростки минералов. Опытные данные, полученные при лазерном воздействии, когда реализуется сценарий высокоскоростного переплава смесей [3], указывают, что на рост размеров наночастиц золота одновременно с самопроизвольной агломерацией частиц, снижающей удельную поверхностную энергию, влияют и силы упругости, препятствующие их росту. Под действием ультрафиолетового излучения от ртутной лампы исследовано образование наноразмерных частиц золота с размерами до 100 nm из твердой полиметилметакрилатной матрицы, допированной золотохлористоводородной кислотой (HAuCl_4) [4]. Исследование в процессе горения агломерации гетерогенных конденсированных смесей, имеющих разные структуру, дисперсность и свойства входящих в ее состав компонентов, сопровождается последовательно происходящими: формированием пористой системы кластеров, фрактальных структур из наноразмерных частиц металлов, которая затем под действием конкурентного воздействия сил поверхностного натяжения и упругости трансформируется в суб- и агломератные комплексы [5]. Учитывая большое практическое значение работ по извлечению ультрадисперсного и коллоидно-ионного золота, в настоящей работе, на основе способа лазерной агломерации [6], проведены исследования физических механизмов, приводящих к укрупнению его размеров.

Исследованы несколько десятков золотосодержащих проб разных месторождений. При этом выбирались образцы минерального сырья с ультрадисперсным „неизвлекаемым“ золотом из иловых прудов – отстойников россыпных месторождений Дальнего Востока, а также модельные высокоглинистые составы с введенным природным микронным золотом. Типичные серии электронных изображений (при разных увеличениях), а также данные поэлементного химического состава минералов, входящих в состав образцов, полученные на растровом электронном микроскопе „LEO EVO 40HV“ (Карл Цейс, Германия) с энергодисперсионным анализатором „INCA-ENERGY“, представлены на рис. 1–3. Данные исследования проводились комплексно, как с исходными продуктами, так и после их лазерной обработки.

Для лазерной обработки использовались либо импульсный (лазер $\text{YAlG} + \text{Nd}^{3+}$), либо непрерывный (волоконный лазер ЛС-06) лазеры с длиной волны порядка ~ 1060 nm. Подробное описание способа и режимов обработки дано в [6]. Лазерное воздействие во всех случаях сопро-

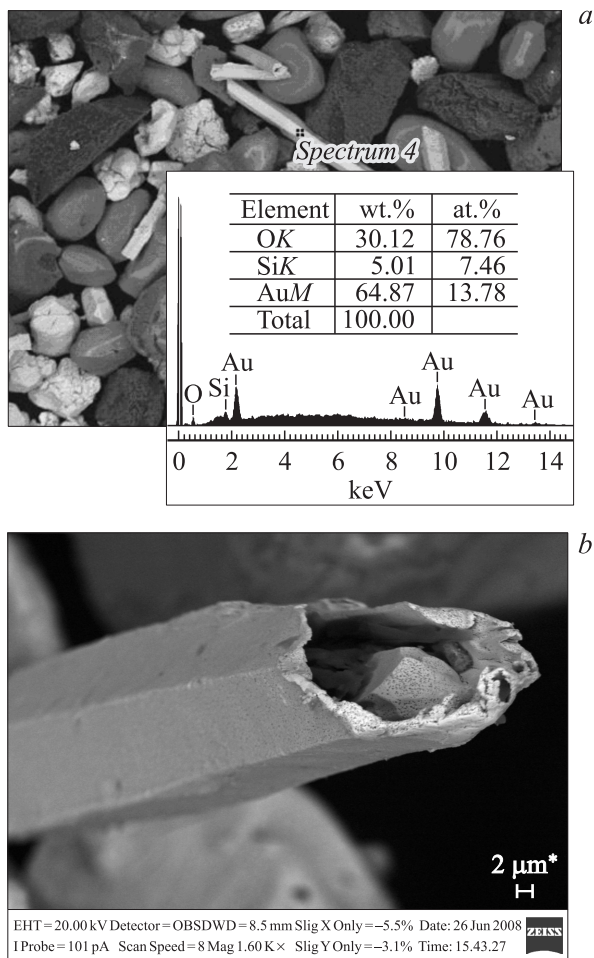


Рис. 1. Растровые электронные изображения и элементный состав исходных техногенных образцов с ультрадисперсным золотом и данными элементного анализа.

вождалось образованием оплавленных сфер диаметром $500\text{--}3000\ \mu\text{m}$ с цветом от синеватого до черного в зависимости от состава исходных продуктов. Наблюдалась также, в той или иной степени, агломерация

1* Письма в ЖТФ, 2009, том 35, вып. 18

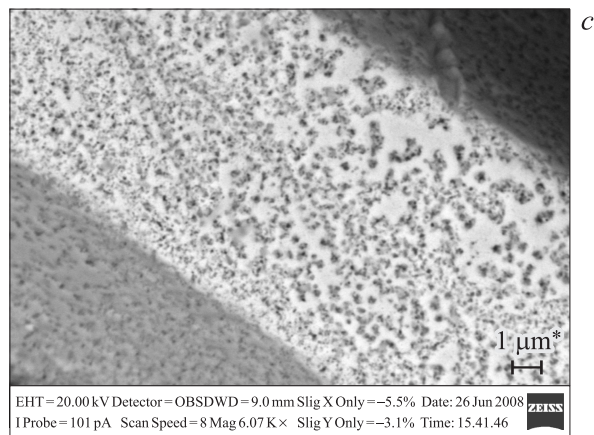


Рис. 1 (продолжение).

расплавленного золота в форме полусфер с размером от 50 до 500 μm , как это частично демонстрируют представленные типичные растровые и атомно-силовые разномасштабные изображения (рис. 1–3).

Как показал детальный анализ, структура поверхности агломерированных частиц золота имеет достаточно сложный характер. В частности, при непрерывной лазерной обработке тяжелого концентрата с ультрадисперсными включениями золота наблюдается образование массивных агломератов сфероподобной формы с размерами до $(2-3) \cdot 10^3 \mu\text{m}$ (рис. 2, *a*). Аналогичные процессы происходят при лазером плавлении высокоглинистых алюмосиликатных образцов россыпных месторождений с включениями ультрадисперсного золота (рис. 2, *b*). Возникающие при этом поверхности агломератов имеют сложную структуру, состоят из полусферических агломератов с размерами порядка 100 μm . Покрытие таких образований представляет собой тонкую фольгу из агломерированного золота. Толщина фольги составляет не более 1 μm . Поверхность фольги имеет периодическую гофрировку в виде складок с шагом 2–4 μm (рис. 2, *c*). Некоторые из этих складок представляют ряд полусферических образований с аналогичной периодичностью. Отмечается возникновение разрывов поверхности фольги с размерами порядка 1 μm (рис. 2, *c*), образование которых, видимо, обусловлено выносом газовых продуктов сквозь нее в процессе лазерного переплава.

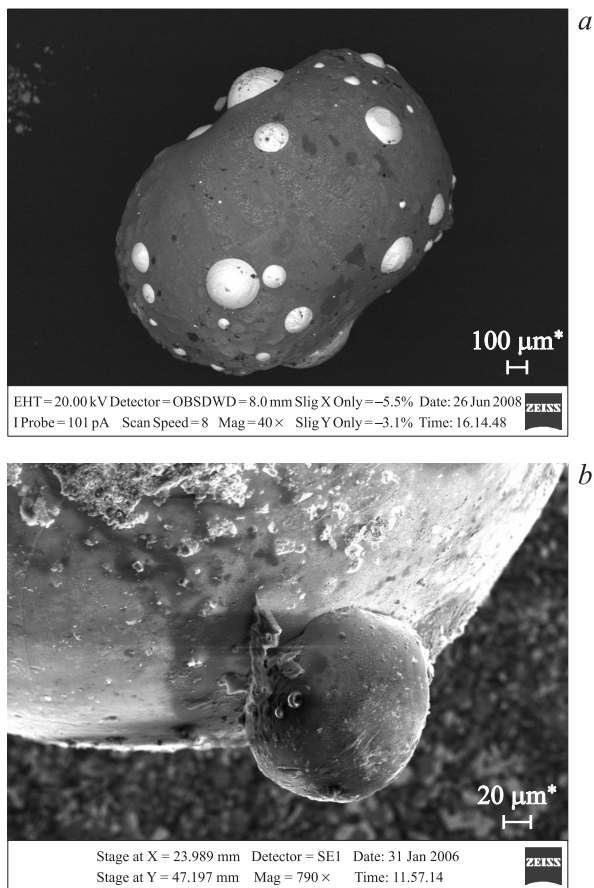


Рис. 2. Растровые изображения агломерированного золота после лазерной обработки: *a* — тяжелый концентрат, *b* — высокоглинистая смесь, *c* — гофрировка и разрывы фольги из агломерированного золота для тяжелого концентрата.

Поверхность агломератов из тяжелых концентратов (рис. 2, *a*) сформирована с образованием типичных фрактальных структур (рис. 3, *a*). Элементный анализ фрактальных структур показал, что фракталы образованы минералом циркон, являющимся силикатом циркония —

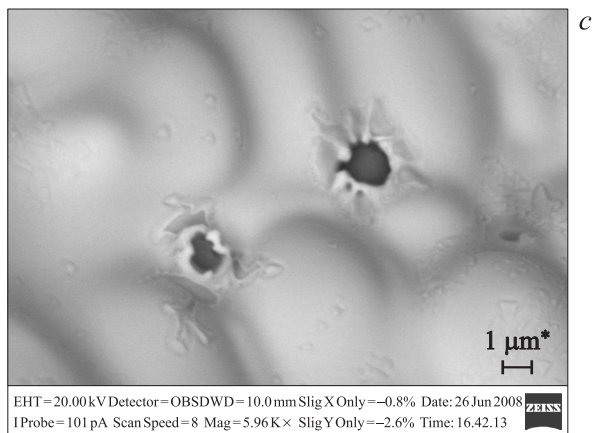


Рис. 2 (продолжение).

ZrSiO₄. Надо отметить, что циркон часто является „спутником“ золота в россыпных месторождениях Дальневосточного региона.

На рис. 3, с представлено типичное топографическое изображение одной из полусферических поверхностей агломерированного золота, полученное методом латеральных сил на атомно-силовом микроскопе NTEGRA Prima (ЗАО „НТ МТД“, г. Зеленоград), из которого видно, что формирование из агломерированного золота фольги сопровождается термоупругими напряжениями с наномасштабными размерами (от 10 до 100 nm).

Для качественного объяснения полученных данных следует исходить из того, что в исследуемых гетерогенных системах (ГС) определяющий вклад в изменение внутренней энергии вносит энергия поверхностного натяжения. Для более полного объяснения сложных процессов структурной перестройки, наблюдаемых в процессе лазерного переплава, очевидно, необходим также учет изменений энтропии и объема продуктов лазерной обработки. Мощность лазерного излучения устанавливалась на уровне, достаточном только для оплавления всех исследуемых ГС (для лазера ЛВ'06 — 200–450 W). Это позволяло пренебречь изменениями количества вещества (вследствие испарения) или зарядов (в процессе плазмообразования). При этих условиях полная

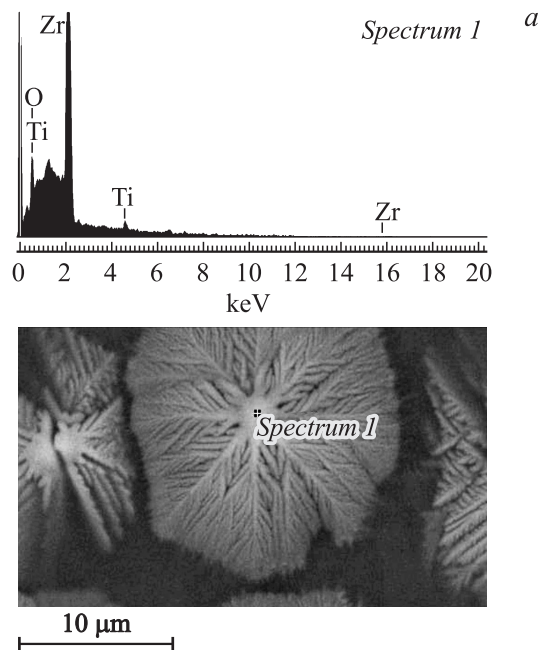


Рис. 3. Растровые изображения и данные элементного анализа агломерированного после лазерной обработки тяжелого концентрата. *a* — фракталы циркония, *b* — золота, *c* — атомно-силовое изображение термонапряжений поверхности агломерата золота (метод латеральных сил).

внутренняя энергия (U) должна описываться известным уравнением Гиббса–Гельмгольца: $U = [\sigma + q_s]S$, где σ и q_s — поверхностное натяжение и теплота образования единицы поверхности — S .

Особенностью расплавов благородных металлов является большая поверхностная энергия, как у Pt и Au 1.82 и 1.1 J/m² соответственно, тогда как, к примеру, для Pb ее величина составляет 0.453 J/m². При критических размерах частиц (R_c), меньших нескольких нм [7], должна возникать размерная зависимость удельной свободной поверхностной энергии, наиболее полно описываемая уравнением Толмена, однако исследуемые ультрадисперсные смеси состояли из частиц с размерами много больше R_c .

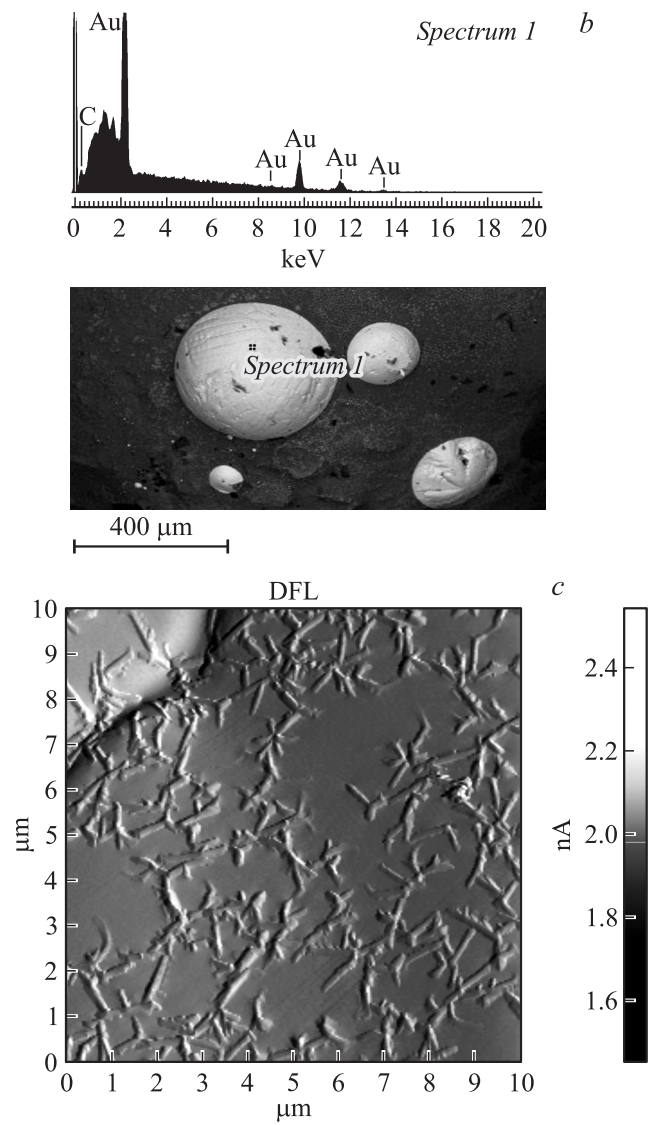


Рис. 3 (продолжение).

Для нескольких твердых фаз в составе ГС, переходящих при лазерном нагреве в жидкое состояние, формирование границы между ними должно подчиняться принципу аддитивности (правило Антонова): $\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2$. Краевой угол (угол смачивания) между жидким золотом и расплавленной ГС во всех случаях оказывался больше 90 градусов (несмачивание). Поверхностное натяжение жидкофазного тяжелого концентрата σ_1 лишь незначительно меньше σ_2 для расплава агломерированного золота, в этом случае возникает частичное смачивание, когда краевой угол несколько меньше $\pi/2$ (рис. 2, *a*). Для ГС с сопутствующей фазой в виде алюмосиликатов, наиболее часто встречающихся в природе, поверхностное натяжение оказывается уже существенно меньше, чем у благородных металлов. В результате лазерного плавления высокоглинистых песков с включениями ультрадисперсного золота (или высокоглинистых алюмосиликатов с включениями ультрадисперсного золота) угол смачивания значительно превысил $\pi/2$ (рис. 2, *b*), что, видимо, обусловлено величиной σ_1 , которая намного меньше σ_2 . Углы смачивания для тяжелого концентрата и высокоглинистых песков отличаются почти в 2 раза. Практически для всех исследованных ГС отмечалось формирование четких межфазных границ между продуктами лазерного переплава. Следует отметить образование фракталов из циркония на оплавленной поверхности тяжелого концентрата, что согласуется с выводами [5], указывающими на различие процесса агломерирования в зависимости от дисперсности частиц в составе ГС.

Учет реально наблюдаемой толщины золотой фольги, образующейся при агломерации наномасштабного золота (рис. 2, *c*), позволяет, согласно [8], оценить превалирующую роль одного из двух возможных типов капиллярных явлений: термокапиллярного и термогравитационно-капиллярного. Каждый из них пропорционален градиенту поверхностного натяжения ($\partial\sigma/\partial x$), а доминирующая роль того или иного определяется величиной числа Бонда, которое равно отношению числа Рэлея к числу Марангони: $\rho g \beta h^4 / \sigma$. Здесь ρ — плотность, g — ускорение свободного падения, β — температуропроводность, h — толщина слоя и σ — поверхностное натяжение среды. Число Бонда, оцененное с учетом известных значений ρ , g , β , σ и опытно наблюдаемых данных по толщине фольги (в пределах нескольких μm), оказывается намного меньше единицы. Это означает, что основной вклад в процесс лазерной агломерации наномасштабного золота (и других благородных металлов) должен вносить термокапиллярный механизм. В пользу

этого свидетельствует и анализ топологии образования агломератов из золота на поверхности оплавления (рис. 2, *a*). Как видно из рисунка, возникающие макроскопические агломераты размещены равномерно, независимо от направления силы тяжести. Именно наличие сильного перепада температур в поле лазерного воздействия обуславливает появление градиента силы поверхностного натяжения, особенно за счет его касательной составляющей. В результате возникает движение частиц золота, что способствует их агломерации по всему объему. Возникающий термокапиллярный дрейф частиц может быть ориентирован как вдоль лазерного излучения при $d\sigma/dT > 0$, так и ему навстречу при $d\sigma/dT < 0$, когда может иметь место явление так называемого термофореза [9].

Действием термокапиллярного механизма объясняются и особенности структурных образований на поверхности фольг из агломерированного золота в виде гофрировки полусфер (рис. 2, *c*), а также их термоупругих деформаций (рис. 3, *c*). Это, видимо, обусловлено тем, что силы поверхностного натяжения всегда направлены тангенциально к свободной или межфазной поверхности жидкости (в нашем случае поверхности расплава), в результате чего инициируется объемное конвекционное течение. Конвекция неизбежно сопровождается изменением нормального напряжения поверхностного слоя, что и вызывает его искривление. Размеры наблюдаемых деформаций (рис. 3, *c*), действительно, оказываются сопоставимыми с толщиной фольги, т.е. колеблются от долей μm до нескольких μm . Размеры каналов разрывов фольги оказываются порядка квадрата ее толщины, что согласуется с выводами [8]. Возникновение этих образований может быть обусловлено локальными перепадами температур, гетерофазностью и гетерогенностью ГС.

Процесс агломерации ультрадисперсного и коллоидно-ионного золота из минеральных ассоциаций и техногенных продуктов под действием лазерного излучения, сопровождаемый при импульсной обработке образованием сферических гранул с субмиллиметровыми размерами, а при непрерывной свертонки золотых фольг, на наш взгляд, может вполне иметь практическое значение [6]. Его применение отличается от существующих технологий высоким уровнем извлечения (свыше 90% против существующих не более 50%) и экологической безопасностью, позволяет вовлечь в промышленный оборот техногенные месторожде-

ния и новообразования, что в свою очередь уменьшит экологическую нагрузку на окружающую среду.

Список литературы

- [1] *Галустян Л.А.* // Горный журнал. 2003. № 2. С. 61–62.
- [2] *Чантурия В.А., Гуляев Ю.В., Лунин В.Д.* и др. // ДАН. 1999. Т. 366. № 5. С. 680–683.
- [3] *Кузьменко А.П., Леоненко Н.А., Петерсон М.В., Кузьменко Н.А.* // Записки Горного института. Физические проблемы разрушения горных пород. 2007. Т. 171. С. 113–116.
- [4] *Якимович Н.О., Сапогова Н.В., Смирнова Л.А.* и др. // Вестник НГУ им. Н.И. Лобачевского. 2004. № 1. С. 170–174.
- [5] *Рашковский С.А.* // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 4. С. 65–76.
- [6] *Шевкун Е.Б., Кузьменко А.П., Леоненко Н.А.* и др. Способ лазерного формообразования и обогащения благородными металлами минеральных ассоциаций. Патент РФ № 2255995 от 04.12.03. Опубликовано 10.07.05. Бюл. № 19.
- [7] *Самсонов В.М., Базулев А.Н., Сдобняков Н.Ю.* Химия и компьютерное моделирование. Булгеровские сообщения. 2002. Приложение к спецвыпуску № 10. С. 267–271.
- [8] *Дьяконов С.Н., Яламов Ю.И.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. В. 6. С. 25–31.
- [9] *Зуев А.Л., Костарев К.Г.* // УФН. 2008. Т. 178. № 10. С. 1065–1085.