УДК 622.235

Н.А.ЛЕОНЕНКО
Институт горного дела ДВО РАН, Хабаровск, Россия
А.П.КУЗЬМЕНКО, М.В.ПЕТЕРСОН, Н.А.КУЗЬМЕНКО
Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия

ЛАЗЕРНАЯ АГЛОМЕРАЦИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА ИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ АССОЦИАЦИЙ ВЫСОКОГЛИНИСТЫХ ПЕСКОВ

Рассмотрены новые нетрадиционные методы извлечения труднообогатимых ценных компонент из минерального сырья с применением лазерного излучения. Теоретические и экспериментальные исследования показали возможность укрупнения частиц благородных металлов при их обработке лазерным излучением с учетом их свойств и дальнейшего извлечения традиционными способами.

New nonconventional methods of extraction difficultly enrichment valuable a component from mineral raw material with application of laser radiation are considered. Theoretical and experimental researches have shown an opportunity of integration of particles of precious metals at their processing by laser radiation in view of their properties and the further extraction by traditional ways.

Горно-добывающая промышленность является ключевой отраслью экономики России. Успешное развитие этой отрасли невозможно без опоры на результаты фундаментальных и прикладных исследований. Такие исследования в первую очередь предопределяют внедрение высоких технологий с целью повышения как качества и интенсификации добычи полезного ископаемого, так и решения экологических задач. В связи с сокращением числа целиковых россыпей в ближайшее время золотодобыча в Дальневосточном регионе будет ориентирована на рудные месторождения и техногенные россыпи. Вместе с тем накопились значительные объемы золотосодержащих техногенных отходов россыпных месторождений. Многие исследователи отмечают, что в мелких фракциях (–0,25 мм) свободного золота более 50 %. Также установлено, что связанное ультрадисперсное золото в горной массе отвалов преобладает над свободным и его доля составляет до 80 %. Академик В.Г.Моисеенко и др. [3] ввели в технологический процесс доводки элементы рудных технологий – операции разделения на узкие классы крупности и стадиального доизмельчения материала каждой фракции. Такой подход позволяет увеличить извлечение золота на 20-30 %. Еще в середине прошлого века И.Н.Плаксиным установлено, что тонкое и коллоидно-дисперсное золото при обогащении золотосодержащих руд и россыпей не амальгамируется, не цианируется и не выделяется при гравитационном обогащении. Реально вскрытое в процессе измельчения свободное золото, размеры частиц которого сопоставимы с коллоидами, не извлекается.

Последние годы характеризуются необыкновенным интересом к объектам ультрадисперсного, наноразмерного масштаба. Свойства наноиндивидов отличаются от свойств их макрогомологов. Связано это с зависимостью удельной поверхности частиц от их размера и, следовательно, с несравнимо более высоким структурным совершенством и с поверхностными эффектами: тепловыми, электрическими, магнитными, высокой агрегативной устойчивостью [3]. Например, температура плавления макрозерен золота 1064 ºС, а наноиндивидов 4 нм – 427 ºС [6]. Свойства наночастиц даже одного размера будут различаться в зависимости

от среды, в которой они находятся. Это следствие неизбежного взаимодействия атомов наночастиц и окружающей среды, а такое взаимодействие для наночастиц гораздо сильнее, чем для микрочастиц. Чем более сильно взаимодействие со средой, тем сильнее отличия в свойствах отдельных частиц и частицы, находящейся в определенной среде. Так, свойства наночастиц золота в вакууме, на воздухе и, например, в сульфидах или высокоглинистых песках значительно отличаются. Это обстоятельство чрезвычайно важно для решения минерало-технологических задач, в разработке приемов извлечения ультрадисперсных минералов и наночастиц, рассеянных в минеральной матрице.

Для дезинтеграции упорного золотосодержащего сырья исследуются способы, основанные на нетрадиционных энергетических воздействиях, таких как электрохимическое окисление, СВЧ-нагрев, облучение ускоренными электронами, а также мощными электромагнитными импульсами [2].

В этой связи применение источников лазерного излучения в обработке минеральных сред, содержащих золото и другие благородные металлы, с целью исследования твердофазных термохимических реакций и выявления фазовых переходов в них представляет определенный научный интерес [5]. Целью наших исследований является разработка новых нетрадиционных методов извлечения труднообогатимых ценных компонентов из минерального сырья.

Для исследования процессов взаимодействия лазерного излучения (ЛИ) с золотосодержащими минеральными ассоциациями применен импульсный твердотельный лазер на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного неодимом: $YAG:Nd^{3+}$. Плотность мощности и длительность импульсов излучения данного источника ЛИ могла плавно варьироваться: до 1 МВт/см^2 (при средней мощности ЛИ до 10 кВт) и от 150 мкс до 1 мс соответственно. Длительности импульса порядка 1 мс соответствовали энергии в импульсе до 1 Дж. Пиковая мощность ЛИ при этом несколько превышала 1 ГВт. Фокусировка ЛИ в пятно диаметром 100 мкм давала плотность мощности до 1 МВт/см^2. Частота следования импульсов изменялась до 100 Гц, что существенно расширяло возможности для исследования процессов взаимодействия концентрированного электромагнитного излучения с золотосодержащими минеральными средами. Во всех случаях энергия в импульсе ЛИ позволяла плавить исходные минеральные продукты. Чтобы исключить испарение, подбирался определенный режим лазерной обработки. Это обеспечивалось уменьшением плотности мощности либо за счет снижения выходной мощности излучения, либо за счет расфокусирования пучка ЛИ.

Предварительные оценки параметров ЛИ, выполненные на основе уравнений теплового баланса, позволяли оптимизировать режимы лазерного воздействия, чтобы имел место только режим стационарного плавления. С учетом граничных условий получено упрощенное уравнение теплового баланса, в котором, помимо нагрева материала, учтены также теплота испарения и скрытая теплота плавления:

$$I_0 A = V_{\text{пл}} \rho [L_{\text{и}} + L_{\text{пл}} + C(T_{\text{пл}} - T_0)], \qquad (1)$$

где I_0, A, ρ, C – интенсивность ЛИ, поглощательная способность, удельная плотность и теплоемкость обрабатываемой среды соответственно; $L_{\text{и}}$ – теплота испарения; $L_{\text{пл}}$ – скрытая теплота плавления. Из (1) получена стационарная скорость перемещения фазовой границы плавления в глубь материала под действием ЛИ:

$$V_{\text{пл}} = \frac{I_0 A}{\rho [L_{\text{и}} + L_{\text{пл}} + C(T_{\text{пл}} - T_0)]}. \qquad (2)$$

Реально достижимая скорость в стационарном режиме плавления составляет несколько сотен метров в секунду. Следует иметь в виду, что с ростом плотности мощности скорость плавления может существенно возрасти, достигая звуковой скорости, что вызовет нарушения условий стационарности плавления. Это свидетельствует о том, что при обработке минеральных продуктов импульсным ЛИ, очевидно, имеем дело с замкнутой системой.

Исследовалось воздействие ЛИ на минеральные среды, содержащие тонкодисперсное и ультратонкодисперсное золото (глина, шлихи, модельное коллоидно-ионное золото), которые в насыпном виде помещались в специальную графитовую кювету с открытым входом. Диаметр расфокусированного излучения задавался с учетом технологической целесообразности: воздействия на наибольшее количество минерального сырья с включениями золота при минимальных его потерях на испарение. Основание графитовой кюветы имело форму усеченной сферы, что способствовало дополнительной фокусировке лазерного излучения в центральной части обрабатываемой порошковой минеральной смеси (рис.1). Использование импульсного лазерного воздействия короткой длительности позволило достигнуть высокой термолизации (без испарения) благородных металлов. В результате, как и предполагалось, произошло ускорение химических реакций до скоростей, при которых окислительные процессы будут заведомо отставать от восстановительных реакций.

Для определения оптимальных режимов лазерного воздействия на указанные соединения изменялись энергия, длительность и частота следования импульсов лазерного излучения, а также фокусное расстояние и время воздействия. Наибольший эффект достигнут при воздействии расфокусированным ЛИ (диаметр пятна 4-5 мм) с частотой следования импульсов 5 Гц в течение 40 с. Исходная золотосодержащая минеральная смесь представляла частицы с размерами до 200 мкм. Шлиховое золото имело пластинчатую или игольчатую форму. У восстановленного золота размеры были значительно меньше микрона и сложной формы [4].

В результате лазерного воздействия по данным микроскопического анализа зарегистрировано образование достаточно правильной формы обожженных сфер из глинистых, алюмосиликатных частиц с диаметром 500-1500 мкм. Вместе с тем на этих поверхностях зафиксировано осаждение частиц расплавленного золота также сферической формы размером 100-500 мкм (рис.2-4).

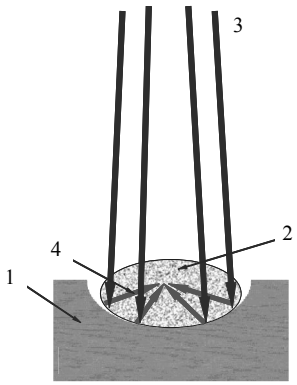


Рис.1. Изображение лазерного воздействия
1 – графитовая кювета; 2 – минеральная смесь;
3 – лазерное излучение; 4 – отраженное
излучение от кюветы

Исследования особенностей строения структуры экспериментальных образцов осуществлялись с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Характерной особенностью техногенного пылевидного золота является изменение кристаллической структуры, видимо, обусловленное амальгамированием и последующей кислотной обработкой, как это предусмотрено существующими технологиями извлечения золота.

По мере лазерного воздействия частицы золота со сферообразной формой укрупняются, скорость их движения снижается. На последней стадии агломерации движение частиц прекращается, происходит только их укрупнение. Такое формообразование в процессе оплавления, видимо, объясняется действием сил поверхностного натяжения, что и вызывает образование поверхностей

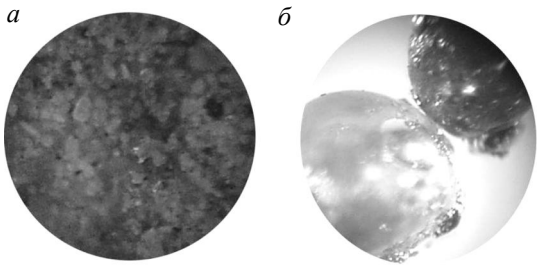


Рис.2. Исходная золотосодержащая глина
до (*а*) и после (*б*) лазерной обработки

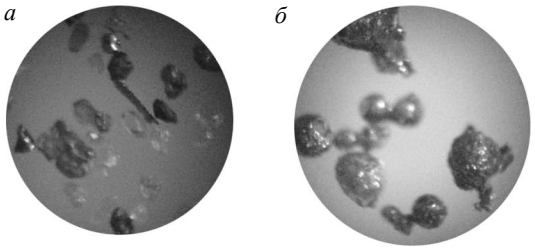


Рис.3. Исходный минеральный продукт, содержащий шлиховое золото до (*а*) и после (*б*) лазерной обработки

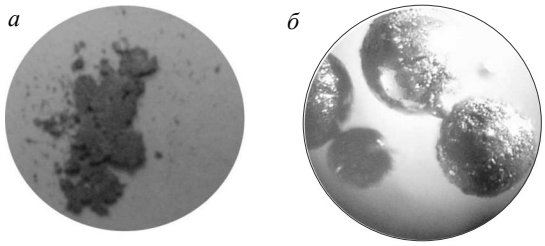


Рис.4. Исходный минеральный продукт, содержащий коллоидно-ионное золото до (*а*) и после (*б*) лазерной обработки

из золота, отличающихся минимальной энергией сферических поверхностей.

Для построения качественной физической модели процессов, протекающих при лазерном воздействии на такие соединения, учитывались температуры плавления и испарения, коэффициенты поверхностного натяжения (σ) входящих химических составляющих, а также уменьшение коэффициента поверхностного натяжения с ростом температуры, определяемое правилом Этвиша: $\sigma = \sigma_0(T - T_c)$. Известно, что наибольший коэффициент поверхностного натяжения характерен именно для благородных металлов. В частности, у платины и золота он достигает максимальных значений: Pt – 1800 дин/см, Au – 1100 дин/см. При плавлении таких металлов это обстоятельство должно способствовать формированию сферических поверхностей с меньшими радиусами, так как $E = \sigma S$. Результаты можно объяснить и термодинамическими соотношениями, если ввести величину поверхностной энтропии: $\partial\sigma/\partial T$. Тогда с учетом ее вклада внутренняя энергия описываемой системы определяется выражением $U = \sigma - T\partial\sigma/\partial T$, из которого следует, что для минимизации внутренней энергии расплавившейся массы минеральных продуктов, содержащих золото (или другие благородные металлы), энергетически выгодна агломерация золота в виде сфер.

Таким образом, наблюдаемые изменения формы, структуры и гранулометрического состава минеральных золотосодержащих ассоциаций после лазерной обработки создают условия для выделения из них золота обычными гравитационными методами. Это свидетельствует в пользу практической значимости способа. На этой основе может быть предложен достаточно эффективный и экологически безопасный способ укрупнения частиц благородных металлов, не извлекаемых традиционными методами, основанный на их лазерной обработке, учитывающей оптические и теплофизические особенности благородных металлов, для последующего извлечения традиционными способами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вскрытие упорных золотосодержащих руд при воздействии мощных электромагнитных импульсов / В.А.Чантурия, Ю.В.Гуляев, В.Д.Лунин и др. // ДАН. 1999. Т.366. № 5. С.680-683.

2. *Моисеенко В.Г.* Нетрадиционный подход к отработке техногенных золотосодержащих россыпей / В.Г.Моисеенко, Н.С.Остапенко, А.Ф.Миронюк // Горный журнал. 2006. № 4. С.66-68.

3. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред. Н.П.Юшкина, А.М.Асхабова, В.И.Ракина. СПб: Наука, 2005. 581 с.

4. Патент № 2255995 РФ. Способ лазерного формообразования и обогащения благородных металлов в минеральных ассоциациях / Е.Б.Шевкун, А.П.Кузьменко, Н.А.Леоненко, Н.А.Кузьменко, Н.Г.Ятлукова. Опубл. 10.07.2005.

5. Физические механизмы лазерного воздействия на золотосодержащие минеральные ассоциации / А.П.Кузьменко, Н.А.Леоненко, Н.А.Кузьменко, Е.А.Жуков, А.В.Каминский // Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья. Плаксинские чтенья: Материалы междун. совещания. СПб, 5-9 сентября 2005 г. СПб: Роза мира, 2005. С.181-183.

6. *Buffat P.A., Borell J.P.* Size effect of the melting temperature of gold particles / P.A.Buffat, J.P.Borell // Phys. Rev. A. 13. 1976. P.2287-2298.