

КАК РАСТВОРИТЬ БАЗАЛЬТ?

Н.Е. Аблесимов
Ablesimov1@yandex.ru

Появились сообщения о перспективности базальтоидов на благороднометалльную (Pt, Pd, Au, Ag) минерализацию в кластерных (не извлекаемых с помощью гравитации) химических формах (нанокристаллиты) [1-4]. Фактически эти металлы рассеяны во вмещающих породах до молекулярного уровня. Дезинтеграцией силикатных пород, как природной, так и технологической, эти очень полезные ископаемые полностью не извлечь.

В связи с этим возникает необходимость разработки нетрадиционных способов обогащения силикатов. Самое простое – растворять горные породы. Так можно добраться до молекулярного уровня.

Классикой являются методы «мокрой» химии, применяемые для определения химического состава габбро-базальтового сырья. Проба измельчается и растирается в порошок. Затем переводится в растворимую форму по одной из двух методик: сплавление с едкими щелочами или карбонатами калия и натрия в платиновом тигле с нагревом в муфельной печи до 800 °С с последующим выщелачиванием смесью кислот [5]; растворение в смеси фтористо-водородной, соляной и азотной кислот в соотношении 1:3:1-1:4:1 в течение 45-50 минут в платиновом тигле или тефлоновом патроне под давлением в установке типа MARS-5 (лабораторная СВЧ-печь) [6]. К полученным растворам применяются методы концентрирования и выделения уже непосредственно благородных металлов.

Для промышленной технологии минусом являются многостадийность процессов и большой расход недешевых химических реактивов.

Растворение в надкритических газах (суперкритических флюидах).

Немного о надкритическом состоянии веществ. Это состояние достигается только при одновременном повышении температуры и давления в замкнутом объеме и характеризуется T_{cr} и P_{cr} – критической температурой и критическим давлением. Значения этих величин определяют критическую точку каждого из таких веществ. Если в замкнутом объеме находится достаточно большое количество жидкости и паров этой жидкости (например, H_2O), то нагревание сосуда приведет к тому, что давление в нем будет расти из-за перехода воды из жидкой фазы в газовую. Конечный результат двоякий: а) если объем сосуда велик – вся жидкость постепенно перейдет в пар и получившийся газ будет подчиняться обычным газовым законам (в прозрачном сосуде наблюдаем понижение уровня жидкости и, в конце концов, исчезновение жидкой фазы); б) при малом объеме сосуда граница раздела фаз все время будет сохраняться на одном и том же уровне, затем при достижении T_{cr} и P_{cr} граница раздела исчезает. Вопрос: какая фаза исчезла – жидкая или газообразная? Ответ – обе. Вещество перешло в новое состояние, называемое *надкритическим*. Это не жидкость в обычном понимании, так как свойства вещества в этом состоянии сильно отличаются от его свойств в жидком состоянии. Это и не газ, так как для газа слишком велика плотность и при этом не выполняются никакие газовые законы. Заметим, что около критической точки сжимаемость вещества так велика, что *ускорение силы тяжести приводит к значительным различиям плотности в верхней и нижней частях системы*. В столбе высотой несколько сантиметров разность плотностей доходит до 10% [8]. Надкритическое состояние вещества характеризуется низкой вязкостью и одновременно высокой диффузионной способностью [9]. Ряд исследователей выделяют это состояние вещества в отдельное агрегатное состояние – критический флюид (КФ) [1].

Газы в надкритическом состоянии еще и замечательные растворители силикатов. Например, надкритический водяной пар при $T = 1000-1100 K$ и $P = 1,5-2 ГПа$ имеет плотность $800-900 кг/м^3$, а вязкость меньшую, чем вязкость воды при нормальных условиях [10]. Диэлектрическая проницаемость остается достаточно высокой (около 20), и пар сохраняет способность вызывать диссоциацию растворенных в нем веществ. Ионное произведение надкритического пара при этих параметрах равно $10^{-7} моль^2/л$, т.е. на 7 порядков выше ионного произведения воды при нормальных условиях. Это способствует протеканию реакций гидролиза в надкритическом газовом растворе и ассоциации молекул и ионов воды с растворенными ионами и комплексами других веществ.

Покажем возможность переноса кремнезема парами воды в составе летучих соединений. Реакции образования этих соединений в зависимости от плотности пара выглядят следующим образом [7]: $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4$ при плотности пара вплоть до $0,05 \text{ г/см}^3$, $2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$ – вплоть до $0,45 \text{ г/см}^3$, $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Osi}(\text{OH})_2$ – свыше $0,65 \text{ г/см}^3$. Как можно видеть из приведенных формул с ростом концентрации водяного пара эффективность переноса кремнезема возрастает.

Экспериментально растворимость оливиновых базальтов в надкритическом водяном паре показана в опытах Н.И. Хитарова [11] при температуре 723 К и давлении 58 Мпа (вода переходит в надкритическое состояние при температуре выше $647,3 \text{ К}$ и давлении выше $21,84 \text{ Мпа}$). Взаимодействие осуществлялось в горизонтальном реакторе, помещенном в печь, при температуре и давлении опыта. Пар проходил через полость реактора при постоянной скорости и взаимодействовал с базальтом дисперсностью $3\text{-}5 \text{ мм}$ и, проходя на выходе из реактора через холодильник, собирался в виде конденсата. Пар пропускался непрерывно в течение 140 часов. Данные химанализа конденсата приведены в таблице ниже. С первых же часов взаимодействия наблюдалось появление слабокислого раствора с содержанием SiO_2 до 96% . Остальные компоненты породы находились в подчиненном количестве. С течением времени содержание SiO_2 в растворе снижалось. Одновременно повышалось содержание Al и Na , в меньшей степени Fe и K и еще меньше Ca . Магний в конденсате не обнаружен, хотя в исходном базальте присутствовал.

Компоненты	Состав исходного базальта, вес. %	Состав раствора	
		В первые 20 часов	В последние 40 часов
SiO_2	57,4	96,0	61,5
Al_2O_3	22,9	2,3	26,0
Fe_2O_3	4,9	0,4	1,6
CaO	9,8	9,8	0,5
MgO	6,0	0	0
Na_2O	3,3	3,3	9,4
K_2O	1,7	1,7	1,0

В природе надкритическое состояние газов в глубинах Земли достигается «бесплатно» за счет литостатического давления и постоянного теплового потока. За счет этого осуществляются процессы образования пневматолитовых и гидротермальных месторождений благородных металлов и не только.

В надкритических технологиях на поверхности Земли на это надо тратить энергию и реакции растворения горной породы осуществлять в автоклавах высокого давления. Это процесс называется *экстракция сверхкритическая* (ЭС) – (сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ), *газовая экстракция*), перевод одного или нескольких компонентов твердой либо жидкой смеси в *сверхкритический газ*. Проводится контактированием смеси разделяемых компонентов с газообразным экстрагентом при температуре и давлении выше его критической точки. ЭС проводят, как правило, по схеме *двухстадийного непрерывного процесса* в аппаратах высокого давления, например в тарельчатых колоннах. На первой стадии сверхкритический газ контактирует с жидкой или твердой смесью, извлекая растворимые компоненты. На второй стадии экстрагент регенерируют путем сброса давления или изменения температуры, что приводит к полному осаждению извлеченных веществ. Затем рабочие параметры газа изменяют до требуемых значений и снова направляют его на первую стадию, организуя, таким образом, циркуляцию экстрагента.

Транспорт кремнезема и глинозема в сверхкритических водных флюидах сейчас экспериментально исследуется в Институте экспериментальной минералогии РАН в Черноголовке [12].

Лабораторные химические автоклавы имеют обычно емкость $0,25\text{-}5$ литров. Имеются автоклавы, рассчитанные на давление до 1000 атм и нагревание до 500°C . При работе с автоклавом сначала отвинчивают болты и открывают крышку. Внутреннюю поверхность автоклава хорошо очищают и моют. Затем, вытерев бак досуха, вводят реакционную массу, закрывают крышку, проверив предварительно, проложена ли прокладка. Болты на крышке закручивают не подряд, а в следующем порядке: вначале закручивают один какой-либо винт, потом тот, который стоит против закрученного на противоположном конце диаметра, и т. Д. Очень важно, чтобы крышка не имела

перекосов. Предохранительный клапан должен быть установлен на заданное давление. Проверяют, закрыт ли спускной кран, и вставляют в гнездо термометр. Еще раз проверяют, правильно ли собран аппарат, и, если необходимо, создают требуемое давление. Только после этого начинают обогреть автоклав. Обогрев проводят в течение заданного времени. Производитель – компания **Thar Process, Inc. (США)**, <http://www.thar.ru/>. ЗАО «ШАГ» – официальный представитель Thar Process, Inc., а также эксклюзивный дистрибьютор лабораторного сверхкритического оборудования производства компании Waters Corp. (США) в России и странах СНГ. 119002 г. Москва, Карманицкий пер., 9, офис 501а, Арбат Бизнес Центр, <http://www.schag.ru/>. Технику работы с высокими давлениями можно освоить с помощью работы [13].

Первое промышленное производство на основе применения сверхкритических флюидов заработало в 1978 году – это была установка по декофеинизации кофе, за ним в 1982 году последовала промышленная экстракция хмеля (для пивоваренной промышленности).

Промышленные реакторы для сверхкритической флюидной (СКФ) экстракции [14]. Предлагаемые установки для проведения СКФ экстракции выпускаются лабораторного (объемом от 1 до 24 л) и промышленного (объемом от 24 до 1000 л) масштаба, в зависимости от задач пользователя и требований технологического процесса. Количество экстракторов, дистилляционных колон, сепараторов и другого основного и вспомогательного оборудования подбирается под конкретную технологическую задачу.

Эта технология может быть применена не только для растворения базальтов и извлечения полезных компонентов, но и для переработки других силикатов, например, платиноносный дунитов для извлечения кластерных форм драгметаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Оюунчимэг Т.* Урэг-нурская пикрит-базальтовая вулкано-плутоническая ассоциация (Западная Монголия): петрография, минералогия и платиноносность: дисс... канд. г.-м. наук: 25.00.04. – Новосибирск: 2009. – 145 с.
2. *Оюунчимэг Т., Изох А.Э., Вишневский А.В., Калугин В.М.* Изоферроплатиновая ассоциация минералов из россыпи реки Бургастайн-Гол (Западная Монголия) // Геология и геофизика. 2009. № 10. С. 1119–1131.
3. *Черкасова Т.Ю.* Геолого-генетическая модель образования и потенциальная рудоносность мафит-ультрамафитовых массивов Нижнедербинского комплекса (Восточный Саян): дисс... канд. г.-м. наук: 25.00.11. – Томск: 2010. – 146 с.
4. *Шайбеков Р.И.* Минералогия платинометалльного оруденения в базальтоидах Пайхойского антиклинория: дисс... канд. г.-м. наук: 25.00.05, 25.00.11. – Сыктывкар: 2011. – 165 с.
5. Аналитическая химия. Методика разложения силиката. <http://rudocs.exdat.com/docs/index-55800.html?page=4#2600739>
6. Пат. 2364851РФ, МПК G01N1/28. Способ подготовки силикатных и карбонатных проб горных пород для спектрометрического анализа / И.Г. Лелюх, О.Л. Якушкова; Ин-т Якутнiproалмаз АК «АЛРОСА» (ЗАО) – Заяв. 23.08.2007; Опубл. 20.08.2009. <http://bd.patent.su/2364000-2364999/pat/servlet/servlet33c0.html>
7. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Ч. 1, 2. – 1127 с.
8. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 645 с.
9. *Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н.* Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №10. – С. 36–41.
10. *Жузе Т.П.* Роль сжатых газов как растворителей. – М.: Недра, 1981. – 165 с.
11. *Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И.* Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 1971. 267 с
12. *Шаповалов Ю.Б., Балицкий Д.В., Балицкий В.С.* Транспорт кремнезема и глинозема в сверхкритических водных флюидах / Тезисы докладов VII Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», 16-21 сентября 2013 г., Зеленоградск, Калининградской обл. С. 265.
13. *Цыклис Д.С.* Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М.: Химия, 1976. – 432 с.
14. <http://www.akiko.ru/extr/extr.php>

15. Truong N.H., Фахреев А.К., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Усманов Р.А., Амирханов Д.Г., Яруллин Р.С. Использование сверхкритического диоксида углерода для улучшения потребительских свойств и экономических показателей производства зеленого вьетнамского чая // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008. Т.3. № 2. С. 7-19.