

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ, ПЕРЕНОСА И ОТЛОЖЕНИЯ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАСТВОРЕ

Потапов В.В.¹, Смывалов С.А.², Близнюков М.А.², Горбач В.А.¹

¹Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения академии наук России, Петропавловск-Камчатский, vadim_p@inbox.ru

²Камчатский государственный технический университет, Петропавловск-Камчатский

Исследованы физико-химические процессы образования, коагуляции и осаждения кремнезема в гидротермальном растворе. Рассмотрены процессы нуклеации и полимеризации молекул ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 , приводящие к образованию коллоидных частиц кремнезема. Измерены радиусы и коэффициенты диффузии частиц. Изучен механизм коагуляции и осаждения коллоидных частиц катионами металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}), которые вводились в раствор добавлением коагулянтов: извести, хлористого кальция, морской воды, гидролизующихся солей металлов, а также электрокоагуляцией.

PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES OF FORMATION, TRANSFER AND PRECIPITATION OF COLLOIDAL SILICA IN HYDROTHERMAL SOLUTION

Potapov V.V.¹, Smyvalov S.A.², Bliznyukov M.A.², Gorbach V.A.¹,

¹Scientific Research Geotechnological Center of FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, e-mail: vadim_p@inbox.ru

²Kamchatka State Technical University, Petropavlovsk-Kamchatsky,

Physical and chemical processes of formation, transfer and precipitation of colloidal silica in hydrothermal solution were researched. The processes of nucleation and polymerization of orthosilicic acid molecules with formation of colloidal silica particles were investigated. The sizes and diffusion coefficients of colloidal silica particles were measured. Mechanism of coagulation and precipitation of colloidal silica particles by metal cations was investigated. In the experiments various types of metal cations were added to the solution: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} . Cations were added to the solution with slaked lime, calcium chloride, sea water, hydrolyzable salts of metals and by electrocoagulation.

Существует проблема изучения роли коллоидного кремнезема в вулканогенном гидротермальном минералообразовании [5]. По данным работ [6, 9] образование коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе происходит в несколько этапов. Кремний поступает в раствор в виде отдельных молекул кремниевых кислот в результате химического взаимодействия воды с алюмосиликатными минералами пород гидротермальных месторождений на глубинах 1,0-3,5 км в зонах тепловых аномалий при повышенной температуре (до

250-350⁰С) и давлении (4,0-20 МПа). Гидротермальный раствор-многокомпонентный, в нем в ионной и молекулярной форме присутствуют соединения Na, K, Si, Ca, Mg, Al, Fe, Cl, S, C, B, Li, As, Cu, Zn, Ag, Au и др.

При температуре 250-350⁰С, когда раствор находится в контакте с минералами пород, общее содержание C_t (моль/кг) кремния в воде можно грубо оценить по растворимости α -кварца [12]:

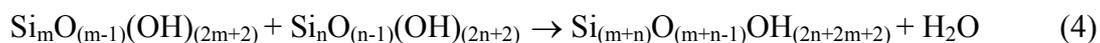
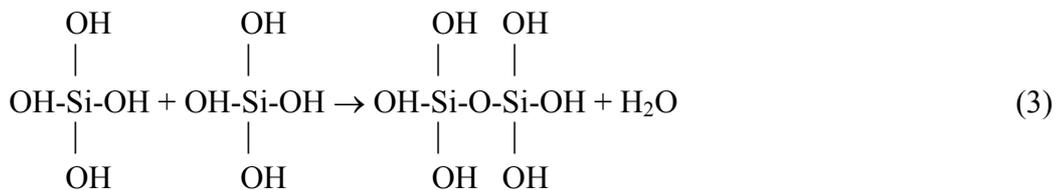
$$\lg C_t = -1,468 + 252,9 / T - 3,217 \cdot 10^5 / T^2, \quad (1)$$

Уравнение (1) дает следующие значения растворимости кварца SiO₂ (мг/кг): 25⁰С – 3,46, 50⁰С – 10,29, 100⁰С – 47,6, 200⁰С – 256,0, 250⁰С – 415,6, 300⁰С – 592,5. При восходящей фильтрации в трещиновато-пористых породах или при движении в продуктивных скважинах геотермальных электро- и теплоэлектростанций (ГеоЭС, ГеоТЭС) давление и температура раствора снижаются, и раствор разделяется на паровую и жидкую фазы. Общее содержание C_t кремнезема в жидкой фазе может достигать при этом 700-1500 мг/кг. Вследствие этого водный раствор становится пересыщенным относительно растворимости аморфного кремнезема C_e [14]. Согласно экспериментальным данным [14], величина C_e (моль/кг) для чистой воды зависит от абсолютной температуры T следующим образом:

$$\lg C_e = -0,1185 - 1,126 \cdot 10^3 / T + 2,3305 \cdot 10^5 / T^2 - 3,6784 \cdot 10^7 / T^3, \quad (2)$$

При температуре 200⁰С растворимость C_e равна 940,8 мг/кг, при 150⁰С - 651,8 мг/кг, при 100⁰С - 405,3 мг/кг, при 25⁰С - 130,8 мг/кг.

Такое состояние мономерных кремниевых кислот в водном растворе нестабильно. Пересыщение раствора S_m , равное разности ($C_s - C_e$) концентрации ортокремниевой кислоты (мономерный кремнезем) C_s и растворимости C_e , вызывает нуклеацию и полимеризацию молекул кремнекислоты с конденсацией силанольных групп, образование силоксановых связей и частичную дегидратацию согласно следующим реакциям [1]:



Как следует из WYT-модели [16], [17], разработанной Вересом, Йи и Тсао на основе классических представлений о нуклеации [10], пересыщение $S_N(T)$, равное C_s/C_e , и pH – это основные факторы, определяющие скорость нуклеации I_N

кремниевой кислоты в водном растворе:

$$I_N = Q_{LP} \cdot Z \cdot (R_{md} \cdot A_{cr} \cdot N_A \cdot M_{Si}^{-1}) \cdot \exp(-\Delta F_{cr}/k_B \cdot T) \quad (5)$$

где ΔF_{cr} – изменение свободной энергии, связанное с образованием ядра критического радиуса R_{cr} , $R_{cr} = 2 \cdot \sigma_{sw} \cdot M_{Si} / (\rho \cdot N_A \cdot k_B \cdot T \cdot \ln S_N)$, A_{cr} – площадь поверхности критического ядра, $A_{cr} = 4 \cdot \pi \cdot R_{cr}^2$, $\Delta F_{cr} = \sigma_{sw} \cdot A_{cr} / 3 = (16 \cdot \pi / 3) \cdot \sigma_{sw}^3 \cdot (M_{Si} / \rho \cdot N_A \cdot k_B \cdot T \cdot \ln S_N)$, σ_{sw} – коэффициент поверхностного натяжения на границе кремнезем-вода, R_{md} – скорость молекулярного отложения SiO_2 на твердой поверхности, $z \cdot (\text{см}^2 \cdot \text{мин})^{-1}$, k_B – постоянная Больцмана, M_{Si} – молекулярная масса SiO_2 , N_A – число Авогадро, Q_{LP} – фактор Лозэ-Паунда, $Q_{LP} = 3,34 \cdot 10^{25} \text{ кг}^{-1}$, Z – фактор Зельдовича, $Z = [-(\partial^2 \Delta F_{cr} / \partial n_{cr}^2) / (2 \cdot \pi \cdot k \cdot T)]^{0,5} = (2/3) \cdot [3 \cdot M_{Si} / (4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot N_A \cdot n_{cr}^2)]^{1/3} \cdot (\sigma_{sw} / k \cdot T)^{0,5}$, n_{cr} – количество молекул SiO_2 в ядре критического размера, $n_{cr} = (4 \cdot \pi / 3) \cdot (\rho \cdot N_A / M_{Si}) \cdot R_{cr}^3$.

Зависимость функций R_{md} и σ_{sw} от температуры и pH раствора в WYT-модели выражается следующими уравнениями [16], [17]:

$$R_{md} = F(\text{pH}, \text{pH}_{nom}) \cdot k_{OH}(T) \cdot f_f(S_a) \cdot (1 - S_N^{-1}) \quad (6)$$

$$\lg k_{OH}(T) = 3,1171 - 4296,6/T \quad (7)$$

$$f_f = S_a^5, S_a < S_t \quad (8-1)$$

$$f_f = S_t^5 + 5 \cdot S_t^4 \cdot (S_a - S_t), S_a > S_t, \quad (8-2)$$

$$\lg S_t = 0,0977 + 75,84/T, \quad (8-3)$$

$$F(\text{pH}, \text{pH}_{nom}) = h_f \cdot f'(\text{pH}) + (1 - h_f) \cdot f'(\text{pH}_{nom}) \quad (9-1)$$

$$f'(\text{pH}_{nom}) = f(\text{pH}_{nom}) / f(7,0), \quad (9-2)$$

$$\lg f = \text{pH} - \text{p}K_i + \lg [Na^+] \quad (9-3)$$

$$\sigma_{sw} = H_\sigma - T \cdot S_\sigma - 2,302 \cdot 10^{-3} \cdot n_o \cdot k \cdot T \cdot I(\text{pH}, \text{pH}_{nom}) \quad (10-1)$$

$$I(\text{pH}, \text{pH}_{nom}) = 0,119 \int_{-\infty}^{\text{pH}} F(\text{pH}', \text{pH}_{nom}(\text{pH}')) d\text{pH}', \quad (10-2)$$

где $S_a = (1 - \alpha_i) \cdot S_N$, α_i – доля кремнекислоты в ионизованной форме, $\text{pH}_{nom} = \text{pH} + \lg ([Na^+] / 0,069)$, $[Na^+]$ – активность иона $[Na^+]$, моль/кг, $\text{p}K_i = 6,4$, $f(7,0) = 0,119$, $h_f = 0,45$, H_σ , S_σ – энтальпия и энтропия поверхности кремнезема в воде, $H_\sigma = 63,68 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, $S_\sigma = 0,049 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 \cdot \text{К}$, $n_o = 6,84 \text{ нм}^{-2}$.

Уравнение (5) выражает максимальную скорость I_N нуклеации для частиц с радиусом, несколько превышающим критический, и количеством молекул SiO_2 , равным $n = n_{cr} + 0,5/Z$. Временная зависимость $I_N(t)$ имеет вид [16, 17]:

$$I_N(t) = I_N \cdot (1 - e^{-t/\tau_{in}}), \quad (11)$$

где τ_{in} - время индукции, необходимое для роста и формирования стабильной популяции частиц с размерами, близкими к критическому:

$$\tau_{in} = 1,08 \cdot 10^{-6} \cdot (6 \cdot R_{md})^{-1} \cdot (Q_{LP} \cdot Z \cdot R_{cr}^2 \cdot \exp(-\Delta F_{cr}/k_B \cdot T))^{-0,25} \quad (12)$$

Расчеты по уравнениям (1), (5)-(12) показывают, что с ростом температуры из-за снижения пересыщения увеличивается критический радиус R_{cr} . Вследствие этого появляется тенденция к уменьшению скорости нуклеации I_N и увеличению времени индукции τ_{in} , что приводит к снижению концентрации частиц N_p и росту конечного среднего радиуса частиц R_f . При температуре 120-150⁰ С нуклеация не успевает развиваться за реальное время пребывания гидротермального раствора в скважинах и теплооборудовании ГеоЭС, ГеоТЭС. В **таблице 1** представлены результаты моделирования процесса нуклеации в при различных температурах t и $pH = 8,7$,

Таблица 1. Результаты численного моделирования процесса нуклеации в гидротермальном растворе при различной температуре. $pH=8,7$, $pH_{nom} = 7,86$, $C_t = 700$ мг/кг.

$t, ^\circ C$	S_N	$\sigma_{sw} \cdot 10^{-3},$ Дж/м ²	$R_{cr},$ нм	$\tau_{in},$ мин	$I_N, \text{яд/кг} \cdot \text{с}$	$R_f,$ нм	$N_p,$ см ⁻³	$R_{md},$ кг/м ² ·с
20	5,952	24,46	0,30	2,66	$2,00 \cdot 10^{21}$	0,44	$5,76 \cdot 10^{15}$	$5,07 \cdot 10^{-10}$
50	3,374	20,45	0,34	0,55	$9,65 \cdot 10^{21}$	0,49	$3,40 \cdot 10^{15}$	$2,41 \cdot 10^{-9}$
75	2,336	17,14	0,38	0,41	$1,25 \cdot 10^{22}$	0,55	$2,17 \cdot 10^{15}$	$3,32 \cdot 10^{-9}$
100	1,726	13,84	0,44	0,69	$6,40 \cdot 10^{21}$	0,65	$1,25 \cdot 10^{15}$	$2,09 \cdot 10^{-9}$
120	1,402	11,24	0,55	1,402	$2,07 \cdot 10^{21}$	0,80	$5,47 \cdot 10^{14}$	$1,18 \cdot 10^{-9}$
140	1,167	8,64	0,88	5,79	$7,67 \cdot 10^{19}$	1,19	$6,40 \cdot 10^{13}$	$5,35 \cdot 10^{-10}$
150	1,072	7,31	1,62	97,85	$5,84 \cdot 10^{15}$	2,00	$8,85 \cdot 10^{11}$	$2,91 \cdot 10^{-10}$
153	1,046	6,91	2,34	3966,8	$6,72 \cdot 10^9$	7,00	$5,20 \cdot 10^9$	$1,99 \cdot 10^{-10}$

$pH_{nom} = 7,86$, $C_t = 700$ мг/кг. Снижение pH приводит к росту поверхностного натяжения и снижению скорости роста отложений. Поэтому при низких pH значительно возрастает критический радиус частиц, снижается скорость нуклеации и увеличивается время индукции: при 20⁰С и $pH = 7,0$ $\sigma_{sw} = 46,79 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $R_{cr} = 0,58$ нм, $\tau_{in} = 368,3$ мин, $I_N = 3,99 \cdot 10^{14}$ ядер/кг·с, $R_f = 0,89$ нм; при $pH = 6,0$ $\sigma_{sw} = 48,96 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $R_{cr} = 0,61$ нм, $\tau_{in} = 3967,2$ мин, $I_N = 6,05 \cdot 10^{12}$ ядер/кг·с, $R_f = 1,20$ нм; при $pH = 5,0$ $\sigma_{sw} = 49,27 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $R_{cr} = 0,61$ нм, $\tau_{in} = 39162,0$ мин, $I_N = 4,67 \cdot 10^{11}$

ядер/кг·с, $R_f = 1,26$ нм. В общем случае скорость процессов нуклеации и роста частиц, конечный размер частиц и их концентрация зависят от температуры, pH раствора и размеров и количества ядер, присутствующих в растворе до начала нуклеации.

После завершения полимеризации часть кремния продолжает оставаться в виде молекул ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 , концентрация которой близка к растворимости C_e , в равновесии с коллоидным кремнеземом. Кроме коллоидных частиц и молекул кремниевых кислот в растворе присутствует небольшое количество ионов кремниевых кислот ($H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$, $HSiO_3^-$ и т.д.) и макромолекулы поликремниевых кислот. Как показала обработка экспериментальных данных, полученных Розбаумом и Родэ [12], концентрации C_{dimer} димеров и C_{trimer} тримеров кремниевой кислоты аппроксимируются уравнениями (моль/кг) [16]:

$$\lg C_{dimer} = -2,10 - 775/T, \quad (13-1)$$

$$\lg C_{trimer} = -3,22 - 919/T \quad (13-2)$$

Зависимость констант ионизации ортокремниевой кислоты 1-ой - $K_1 = [H^+][H_3SiO_4^-]/[H_4SiO_4]$ и 2-ой - $K_2 = [H^+][H_2SiO_4^{2-}]/[H_3SiO_4^-]$ ступеней от температуры имеет вид [11]:

$$\lg K_1 = -2549/T - 15,36 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \quad (14-1)$$

$$\lg K_2 = 5,37 - 3320/T - 20 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (14-2)$$

Согласно уравнениям (13-1, 13-2), при температуре 20-180⁰ С и pH = 7,0-9,2 доля димеров по отношению к ортокремниевой кислоте, концентрация которой близка к растворимости $C_e(T)$, не превышает 1,0 %, доля тримеров - 0,1 %, тетрамеров и низкомолекулярных циклических полимеров (до 6 единиц SiO_2) [16] - < 0,1 %. Доля ионов $H_3SiO_4^-$ и $H_2SiO_4^{2-}$ при этих условиях не превышает 14,0 %.

В результате нуклеации и полимеризации в растворе формируются частицы гидратированного аморфного кремнезема $nSiO_2 \cdot mH_2O$ коллоидных размеров. Часть силанольных групп SiOH на поверхности частиц диссоциирует с отщеплением протона H^+ , и поверхность частиц приобретает отрицательный электрический заряд. Отрицательный поверхностный заряд приводит к электростатическому отталкиванию частиц радиуса R. Потенциальная энергия $U = U_e + U_m$ взаимодействия частиц кремнезема содержит два слагаемых: U_m – молекулярное притяжение, U_e - электростатическое отталкивание [3, 4]:

$$U_e = \varepsilon \varphi_0^2 \cdot R \cdot \ln(1 + \exp(-\tau s)), \quad (15-1)$$

$$U_m = -(A/12) \cdot (1/s + 2 \cdot \beta \cdot \ln s), \quad (15-2)$$

где $s = h/R$, h - кратчайшее расстояние между частицами, $\tau = \delta/R$, δ - дебаевская толщина ионного слоя, A - константа Гамакера, ε - диэлектрическая проницаемость раствора, φ_0 - электростатический потенциал поверхности частиц.

Электростатическое отталкивание обеспечивает снижение эффективности α_c коагуляции частиц при броуновском движении и кинетическую устойчивость коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе, что определяется формой кривой $U(h)$ [3]:

$$W = 2 \cdot R \cdot \int_{2R}^{\infty} e^{U(l)/kT} \frac{dl}{l^2} \quad (15-3)$$

где $\alpha_c = 1/W$, $l = 2 \cdot R + h$.

Неустойчивость коллоидного кремнезема в узком слое у поверхности проводящего канала приводит к образованию твердых отложений из потока гидротермального раствора в трещиновато-пористой среде пород и на внутренней поверхности трубопроводов, теплооборудования и скважин ГеоТЭС, ГеоЭС [7, 8]. Частицы, прикрепленные к поверхности канала, сильнее притягиваются к частицам, находящимся в растворе, что способствует образованию сферических комплексов частиц на поверхности канала большого радиуса, дальнейшему росту комплексов, заполнению поверхности и образованию слоев твердых отложений.

В связи с этим возникла проблема изучения физико-химических характеристик коллоидной системы кремнезема в гидротермальном растворе, что необходимо для совершенствования модели образования минералов гидротермальных систем [5], а также для разработки технологии извлечения кремнезема и повышения эффективности использования теплоносителя ГеоТЭС, ГеоЭС [5, 6].

Кинетику реакции полимеризации коллоидного кремнезема изучали при температуре 20°C и pH от 5,0 до 9,4 в растворах скважин Мутновского месторождения, химический состав которых представлен в работе [2]. Все кривые $S_m(t_p) = C_s - C_e$, полученные в сериях измерений при 20°C и естественном pH от 8,0 до 9,4, были одинаковой, вогнутой формы и характеризовались близкими значениями производной dS_m/dt_p .

Функция S_m подчиняется дифференциальному уравнению [13]:

$$dS_m/dt_p = -k_p \cdot S_m^{np}, \quad (16)$$

где k_p - константа скорости реакции полимеризации, зависящая от температуры, pH, ионной силы раствора, n_p - порядок реакции полимеризации. Зависимость $\ln S_m(t_p)$ в интервале времени t_p от 0 до 6 ч близка к линейной, что указывает на экспоненциальный характер функции $S_m(t_p)$ при $n_p = 1$:

$$\ln S_m(t_p) = \ln S_0 - t_p / \tau_p, \quad (17)$$

$$S_m(t_p) = S_0 \cdot \exp(-t_p / \tau_p), \quad (18)$$

где τ_p - характерное время полимеризации, $\tau_p = 1/k_p$.

Экспериментальную зависимость $\ln S_m(t_p)$ аппроксимировали уравнением (17), на основе которого найдены константы τ_p и k_p . При 20⁰С и pH = 8,0-9,4 среднее значение τ_p было 2,04 ч, $k_p = 0,485 \text{ ч}^{-1}$. Согласно модели Флеминга, реакция полимеризации является реакцией первого порядка как относительно разности ($C_s - C_e$), так и относительно поверхностной концентрации C_{SiO} ионизованных гидроксильных групп SiO^- , то есть поверхностного заряда σ_s частиц [13]:

$$dC_s/dt_p = -k_f A_s \cdot (C_s - C_e) \cdot C_{SiO}, \quad (19)$$

где A_s - удельная площадь поверхности частиц. Константа скорости k_f зависит от абсолютной температуры T и ионной силы раствора I_s [13]:

$$k_f = k_{f0} \cdot \exp((A_{DH} \cdot I_s^{0,5}) / (A_F + I_s^{0,5})), \quad (20)$$

а температурная зависимость подчиняется уравнению Аррениуса [13]:

$$\ln k_{f0} = 22,1 - E_p / R_g T \pm 2,0, \quad (21)$$

где E_p - энергия активации реакции полимеризации, $E_p = 54836,6 \text{ Дж/моль}$ [13], R_g - газовая постоянная, $R_g = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, A_{DH} - константа Дебая-Хюккеля, $A_{DH} = 1,238$, $A_F = 1,0 \text{ (моль/кг)}^{0,5}$.

Концентрация C_{SiO} ионизованных групп на поверхности частиц кремнезема, согласно термодинамической модели Флеминга, подчиняется уравнению [13]:

$$\frac{a_H}{K_0} = \frac{(n_{OH} - C_{SiO})}{C_{SiO} \cdot (C_{PB} \cdot C_{SiO} + (1 + C_{PB}^2 \cdot C_{SiO}^2)^{0,5})^2}, \quad (22)$$

где a_H - активность ионов водорода H^+ в основной массе раствора на большом расстоянии от поверхности коллоидных частиц кремнезема, K_0 - константа реакции ионизации поверхностных силанольных групп $SiOH (\equiv SiOH \leftrightarrow \equiv SiO^- + H^+)$, равная $(5,13 \pm 1,59) \cdot 10^{-8}$, n_{OH} - концентрация групп $SiOH$ на поверхности частиц, способных ионизоваться с отщеплением протона H^+ , $n_{OH} = (1,34 \pm 0,24) \text{ нм}^{-2}$; C_{PB} - константа в приближенном решении уравнения Пуассона-Больцмана для электрического

потенциала φ в растворе, имеющем границу раздела с твердой фазой (приближение Дебая-Хюккеля для сферических частиц) [13]:

$$C_{PB} = \frac{z \cdot e \cdot R}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot k_B \cdot T \cdot (1 + \delta^{-1} \cdot R)}, \quad (23)$$

где e - элементарный заряд, $1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл, k_B - постоянная Больцмана, z - заряд иона, R - радиус частицы, ε_0 - электрическая постоянная, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Кл²/м²·Н, ε - диэлектрическая проницаемость раствора, δ - параметр Дебая, характеризующий толщину ионного слоя в растворе около заряженной сферической частицы, $\delta = ((\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot k_B \cdot T) / (2 \cdot e^2 \cdot N_A \cdot I_s))^{0,5}$ (при $T = 293$ К, $I_s = 0,0141$ моль/кг, $\varepsilon = 81$ - $\delta = 2,57$ нм).

Расчеты по уравнениям (4)-(10) дали значения констант k_p и τ_p при повышенных температурах: при 50°C - $\tau_p = 36,01$ мин; 75°C - $\tau_p = 20,91$ мин; 100°C - $k_p = 7,221$ ч⁻¹, $\tau_p = 0,138$ ч = 8,3 мин. При pH = 7,0 зависимость $S_m(t_p)$ существенно изменяется, при t_p от 0 до 6 ч кривая $S_m(t_p)$ выпуклая, производная dS_m/dt_p идет заметно ниже, чем в растворе с pH = 8,9-9,4: активное снижение концентрации кремниевой кислоты начинается при $t_p = 3,0$ ч. При pH = 5,0 наблюдается ингибирование реакции полимеризации, и значительные изменения концентрации C_s происходят только через 5-7 суток после начала реакции.

Размеры первичных частиц кремнезема в неполимеризованном растворе находятся в пределах 0,5-1,5 нм [7, 8]. Измерения методом фотонной корреляционной спектроскопии показали, что средний радиус частиц полимеризованного кремнезема принимает значения от 7,0 до 30,0 нм, радиусы основной доли частиц распределены в диапазоне от 1,0 до 50,0 нм.

Эксперименты по осаждению коллоидных частиц кремнезема проводили с пробами гидротермального раствора продуктивных скважин Мутновского месторождения. Катионы металлов вводили в раствор добавлением извести CaO, хлористого кальция CaCl₂, сернокислого магния MgSO₄·7H₂O, сернокислого алюминия Al₂(SO₄)·18H₂O, хлорного алюминия AlCl₃·6H₂O, хлорного железа FeCl₃·6H₂O, сернокислой меди CuSO₄·5H₂O и кобальта CoSO₄·7H₂O, азотнокислого свинца Pb(NO₃)₂, а также электрокоагуляцией на электродах из растворимого металла. В ходе экспериментов определяли остаточные концентрации коллоидного и мономерного кремнезема, коагулирующих катионов, величину pH, находили критический расход коагулянтов и коагулирующих катионов. В осажденном материале определяли содержание Ca, Mg, Al, Fe, Cu, Co и Pb и исследовали

материал методами рентгенофазового, термохимического анализом, ИК-спектроскопии. Эксперименты с дисперсными коагулянтами выполнены при 20⁰С и 96⁰С, эксперименты по электрокоагуляции при 20-130⁰С.

Концентрации основных компонентов в исходном растворе имели следующие значения (мг/кг): Na⁺ - 239,4, K⁺ - 42,0, NH₄⁺ - 1,1, Ca²⁺ - 1,6, Mg²⁺ - 0,72, Li⁺ - 0,71, Fe²⁺ - 0,1, Al³⁺ - 0,27, Cl⁻ - 198,5, SO₄²⁻ - 192,1, HS⁻ - 5,0, HCO₃⁻ -81,0, CO₃²⁻ - 19,9, H₃BO₃ - 106,9, SiO₂ - 680,0, pH = 9,2, M_h = 1638,9 мг/кг, I_s = 14,22 ммоль/кг.

Таблица 2. Данные экспериментов по коагуляции и осаждению коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе катионами различных металлов при температуре 20⁰С.

Коагулянт	Коагулирующ ий катион	Критический расход коагулянта, мг/кг	Критический расход катиона,	
			мг/кг	ммоль/кг
CaO	Ca ²⁺	80,0	57,1	1,424
CaCl ₂	Ca ²⁺	500,0	180,18	4,495
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Cu ²⁺	200,0	50,9	0,801
CoSO ₄ ·5H ₂ O	Co ²⁺	400,0	83,88	1,423
Pb(NO ₃) ₂	Pb ²⁺	150,0	93,6	0,451
Al ₂ (SO ₄)·18H ₂ O	Al ³⁺	250,0	20,2	0,748
AlCl ₃ ·6H ₂ O	Al ³⁺	150,0	16,65	0,617
FeCl ₃ ·6H ₂ O	Fe ³⁺	250,0	55,66	0,996

В **таблице 2** приведены данные по критическому расходу каждого коагулянта и коагулирующего катиона. Установлено, что коагуляция и осаждение кремнезема происходят по следующему механизму: 1) переход в раствор критического количества 50-120 мг/кг катионов Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ (по одному или в комбинации); 2) сорбция части этих катионов 5-20 мг/кг или их гидратированных поликатионных комплексов поверхностью коллоидных частиц кремнезема до нейтрализации отрицательного поверхностного заряда частиц; 3) образование мостиковых связей между поверхностью частиц кремнезема с участием катионов-коагулянтов; 4) коагуляция и осаждение частиц.

Оценка плотности поверхностного заряда σ_s коллоидных частиц кремнезема

выполнена по концентрации кальция в материале, осажденном добавлением CaO, CaCl₂ при расходах, близких к критическому. В этом случае количество сорбированных катионов Ca²⁺ определяется условием нейтрализации поверхностного заряда частиц [8]. Получены следующие величины [8]: рН = 8,5 - $\sigma_s = 0,66 \text{ нм}^{-2} = 10,62 \text{ мкКл/см}^2$, рН = 9,3 - $\sigma_s = 1,39 \text{ нм}^{-2} = 22,26 \text{ мкКл/см}^2$, рН = 10,0 - $\sigma_s = 1,495 \text{ нм}^{-2} = 23,92 \text{ мкКл/см}^2$.

При обработке сепарата гашеной известью рН раствора доходит до 10-12. Происходит осаждение как коллоидного, так и мономерного кремнезема, однако устойчивость мономерного кремнезема гораздо выше, чем коллоидного. Практически весь коллоидный кремнезем осаждается уже при расходе CaO 80-100 мг/кг, что является критическим при 20⁰-96⁰С. При 20⁰С концентрация мономерного кремнезема начинает уменьшаться при расходе CaO более 400 мг/кг, а при 96⁰С - при расходе более 700 мг/кг. Снижение общего содержания C_t кремнезема при 94-96⁰С из-за большего содержания мономерного кремнезема происходит медленнее, чем при 20⁰С.

В экспериментах по обработке сепарата гашеной известью с одновременным добавлением морской воды получены хорошие результаты. Морская вода имела рН 8,3 и естественные концентрации катионов кальция Ca²⁺ - 210 мг/кг и магния Mg²⁺ - 699 мг/кг. Обработку вели при расходах извести CaO ниже критического - 70-40 мг/кг, расход морской воды составлял 15-100 см³/кг. Дополнительный ввод морской воды позволяет сократить расход извести и получить материал с пониженной долей кальция: отношение CaO/SiO₂ в осажденном материале доведено до 0,006. Результаты экспериментов по осаждению кремнезема с добавлением морской воды показали, что морская вода действует как коагулянт и уже при расходе 100 см³/кг обеспечивает устойчивое осаждение коллоидного кремнезема.

Эксперименты по осаждению кремнезема методом электрокоагуляции были выполнены в режиме постоянного тока [7]. Использовали электроды из алюминия, меди и железа. При этом коагулянт поступал в раствор в результате растворения металлического анода и последующего гидролиза катионов металла. Осаждение кремнезема электрокоагуляцией имеет особенности. Коллоидный и мономерный кремнезем осаждается одновременно и постепенно, снижение общего содержания кремнезема при электрокоагуляции на алюминиевых электродах проходит в три стадии [7]. Коллоидный кремнезем в гидротермальном растворе оказался устойчивее по отношению к постепенному вводу коагулянта, чем к быстрому, как при обработке

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

В экспериментах расход гидролизующихся солей кальция, магния, меди, кобальта, свинца, алюминия и железа варьировали в пределах 0-10000 мг/кг. Из-за гидролиза катионов металлов, введенных в раствор при обработке солями, pH раствора снижается. Гидролиз сопровождается образованием коллоидных частиц гидроксидов металлов. Многозарядные коллоидные частицы гидратированных катионов металлов либо их макрокомплексы в виде хлопьев сорбируются поверхностью коллоидных частиц кремнезема, что приводит к коагуляции и осаждению коллоидного кремнезема из раствора. После обработки хлористым кальцием pH раствора уменьшается до значения 8,2. Это приводит, по-видимому, к снижению отрицательного электрического заряда коллоидных частиц, ухудшению сорбционной способности поверхности по отношению к катионам металлов, и, как следствие, к уменьшению скорости процессов коагуляции, хлопьеобразования и осаждения кремнезема при высоких расходах CaCl_2 .

При обработке гидротермального раствора легкогидролизующимися солями уменьшение pH еще более значительно. После обработки $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ pH уменьшается до 3,5-4,0, после обработки $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до pH = 3,6, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - до pH = 4,6, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - до pH = 5,0, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - до pH = 5,12. Особенно сильное уменьшение pH наблюдается при обработке раствора хлорным железом $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: pH при этом снижается до 1,96. Это приводит не только к ухудшению сорбционной способности поверхности частиц кремнезема, но и к увеличению растворимости гидратированных заряженных комплексов катионов металлов в коллоидной форме. Гидроксид алюминия прекращает осаждаться при pH = 4,0, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - при pH = 6,2, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ - при pH = 2,3, $\text{Co}(\text{OH})_2$ - при pH = 7,6, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - при pH = 7,4. Поэтому при подкислении раствора до значений pH меньше указанных образование заряженных комплексов катионов затруднено. Вместе с этим ухудшается осаждение комплексов коллоидного кремнезема, замедляется коагуляция. Мономерный кремнезем не осаждается при самых высоких расходах гидролизующихся солей вплоть до 10000 мг/кг.

Из-за снижения pH и ухудшения сорбционной способности поверхности кремнезема массовая доля металлов в материале, осажденном с вводом легкогидролизующихся солей, невелика. Так, при обработке сепарата хлористым кальцием отношение CaO/SiO_2 в осадке растет от 0,0163 при расходе 1500 мг/кг

CaCl_2 до 0,0755 при расходе 10000 мг/кг CaCl_2 . Отношение Al SiO_2 в материале, осажденном с вводом сернокислого алюминия, находится в пределах от 0,0412 до 0,0285 и уменьшается с увеличением расхода коагулянта. При обработке известью рН, наоборот, увеличивается, и отношение CaO/SiO_2 в осажденном материале возрастает от 0,0196 до 1,50 при увеличении расхода CaO от 80 до 1500 мг/кг.

Для улучшения коагуляции и осаждения кремнезема и снижения расхода коагулянтов выполнены эксперименты с добавлением гидролизующихся солей и одновременным подщелачиванием гидротермального раствора щелочью. Подщелачивание позволяет: 1) осадить кремнезем при расходе коагулянта ниже критического; 2) ускорять коагуляцию и осаждение; 3) увеличивать глубину осаждения коллоидного и мономерного кремнезема; 4) варьировать концентрацию металла в осажденном веществе.

В экспериментах найден режим обработки, позволяющий получать осадок, который после термообработки при 900-1000⁰С переходит в силикаты металлов. Осаждение в этом режиме проводили с вводом катионов металлов и одновременным повышением рН до значения 10-12 и выше. В этих условиях в растворе появляется достаточное количество ионов кремниевых кислот (H_3SiO_4^- , HSiO_3^- и др.), способных образовать малорастворимые соединения с катионами металлов. Таким образом получены силикаты кобальта, магния и кальция: Co_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 и CaSiO_3 . Силикаты металлов могут найти применение в производстве керамики, стекла, красок и антикоррозионных веществ.

Эксперименты позволили выделить физико-химические характеристики раствора, влияющие на коагуляцию и осаждение коллоидных частиц кремнезема: 1) общее содержание SiO_2 $C_t = 300-1500$ мг/кг; 2) средний радиус коллоидных частиц кремнезема $R = 3,0-16,0$ нм и удельная площадь поверхности частиц $A_s = 500-2000$ $\text{см}^2/\text{см}^3$ (30-300 $\text{м}^2/\text{г}$); 3) плотность поверхностного электрического заряда частиц $\sigma_s = 10,62-23,92$ $\text{мкКл}/\text{см}^2$, 4) естественный рН от 9,4 до 7,0. 5) минерализация $M_h = 1000-2500$ мг/кг; 6) ионная сила раствора $I_s = 10-20$ ммоль/кг; 7) соотношение между концентрациями основных катионов (Na^+/K^+) и анионов ($\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$).

На основе результатов экспериментов разработана схема осаждения коллоидного и мономерного кремнезема при температуре от 20 до 140–160⁰С из гидротермального раствора. Повышение эффективности использования гидротермального теплоносителя определяется суммой факторов, включающей устранение простоев геотермальных электростанций, получение дополнительной

тепловой и электрической энергии в бинарном цикле с низкокипящим органическим рабочим телом и извлечение минерального сырья в виде аморфного кремнезема [8].

Выводы

1. Показано, что нуклеация и полимеризация молекул кремниевой кислоты в гидротермальном растворе активно развиваются при температуре ниже 120-150⁰С. Порядок n_p реакции полимеризации мономерного кремнезема в гидротермальном растворе равен 1,0. Определены константы скорости полимеризации $k_p = 0,485 \text{ ч}^{-1}$ и $\tau_p = 123,6 \text{ мин}$ при 20⁰С, рассчитаны значения этих констант при повышенной температуре.

2. Радиусы коллоидных частиц кремнезема, измеренные методом ФКС, распределены в диапазоне 1,0-30,0 нм, средний радиус $R = 7,2-16,0 \text{ нм}$, коэффициенты диффузии порядка $D = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

3. Выделены физико-химические характеристики гидротермального раствора, существенные для коагуляции и осаждения кремнезема: 1) общее содержание C_t кремнезема в растворе; 2) средний радиус, площадь поверхности коллоидных частиц кремнезема; 3) электрический заряд поверхности частиц; 4) рН раствора 5) минерализация раствора M_h ; 6) ионная сила I_s ; ; 7) концентрация основных катионов (Na^+ , K^+) и анионов (Cl^- , SO_4^{2-}). Показатель рН является одним из основных факторов, определяющих кинетику коагуляции и осаждения коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе. От величины рН зависит отрицательный электрический заряд поверхности коллоидных частиц и сорбционная способность поверхности по отношению к катионам металлов. Также от величины рН зависит растворимость гидроксидов металлов и комплексов катионов металлов и силикат-ионов.

4. Комбинирование химического производства по осаждению и утилизации кремнезема из гидротермального теплоносителя с энергопроизводством в бинарных блоках ГеоЭС, ГеоТЭС позволит повысить эффективность использования теплоносителя за счет получения дополнительного количества электрической энергии, тепла и минерального сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. ч.1, 2. 1127 с.
2. Вакин Е.А., Кирсанов И.Т., Кирсанова Т.П. Термальные поля и горячие источники Мутновского вулканического района. В сб.: Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: 1976, с. 85-143.
3. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. 206 с.
4. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
5. Карпов Г.А. Экспериментальные исследования минералообразования в геотермальных скважинах. М.: Наука, 1976. 172 с.
6. Лебедев Л.М. Метаколлоиды в эндогенных месторождениях. М.: Наука, 1965. 311 с.
7. Потапов В.В., Карпов Г.А., Подвербный В.М. Извлечение кремнезема из гидротермального теплоносителя// Теоретические основы химической технологии. 2002. том 36. № 6. с. 644-651.
8. Потапов В.В. Коллоидный кремнезем в гидротермальном растворе. Владивосток: Дальнаука, 2003. 216 с.
9. Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1955. 671 с.
10. Abraham F.F. Multistate kinetics in nonsteady-state nucleation: a numerical solution // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 1632-1638.
11. Arnorsson S., Sigurdsson S., Svavarsson H. The chemistry of geothermal waters in Iceland. I. Calculation of aqueous speciation from 0 to 370°C // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1982. V.46. P.1513-1532.
12. Crerar D.A., Anderson G.M. Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions // Chem. Geol. 1971. V. 8. P.107-122.
13. Fleming B.A. Kinetics of reaction between silicic acid and amorphous silica surfaces in NaCl solutions // J. Coll. Interf. Sci. 1986. V. 110. No. 1. P. 40-64.
14. Marshall W.L. Amorphous silica solubilities. I. Behavior in aqueous sodium nitrate solutions: 25 – 300°C, 0-6 molal // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1980. V. 44. P. 907-913.
15. Rothbaum H.P., Rohde A.G. Kinetics of silica polymerization and deposition from dilute solutions between 5 and 180°C // J. Coll. Interf. Sci. 1979. V. 71. No. 3. P. 533-559.
16. Weres O., Yee A., Tsao L. Kinetics of Silica Polymerization // Report LBL-7033. Lawrence Berkeley Laboratory. Berkeley. 1980. 256 p.
17. Weres O., Yee A., Tsao L. Kinetics of Silica Polymerization // J. Coll. Interf. Sci. 1981. V. 84. No. 2. P. 379-402.