

УДК 661.183.4: 541.18.048

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАСТВОРЕ

© 2003 Потапов В.В.¹, Сердан А.А.²

¹Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, 683002, ул. Северо-Восточное шоссе, 30, тел. (41522) 92639; факс (41522) 51323; e-mail: vadim_p@inbox.ru

²Химический факультет МГУ им. М.Ю. Ломоносова, 119899, Москва, Воробьевы горы, 1; e-mail: cerdan@petrol.chem.msu.ru

Изучены процессы полимеризации, коагуляции и осаждения кремнезема в гидротермальном растворе Мутновского месторождения. Установлен порядок реакции полимеризации кремниевой кислоты в растворе, определены константы скорости реакции, измерены радиусы коллоидных частиц полимеризованного кремнезема. Эксперименты по коагуляции и осаждению коллоидного кремнезема выполнены с вводом в раствор катионов металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} . Найден критический расход катионов при температуре 20 и 96°С, определена сорбционная способность поверхности кремнезема по отношению к катионам различного типа, оценен поверхностный электрический заряд коллоидных частиц. Исследованы устойчивость, механизм коагуляции и осаждения коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе.

ВВЕДЕНИЕ

Образование коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе происходит в несколько этапов (Fournier, Rowe, 1966). Первоначально кремнезем поступает в раствор вместе с другими соединениями в результате химического взаимодействия воды с алюмосиликатными минералами пород гидротермальных месторождений на глубине в зонах тепловых аномалий при повышенных температуре (250-300°С и более) и давлении (4.0-8.6 МПа и выше). Гидротермальный раствор многокомпонентный, в нем в ионной и молекулярной форме содержатся соединения различных элементов (Na, K, Si, Ca, Mg, Al, Fe, Cl, S, C, B, Li, As, и др.).

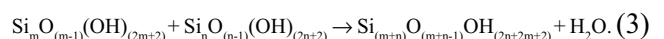
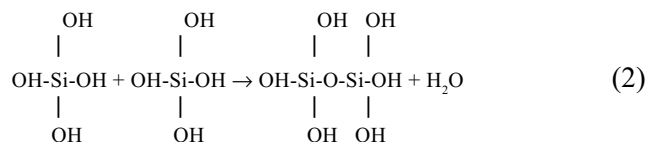
При температуре 250-300°С кремний присутствует в растворе главным образом в виде молекул ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 (мономерный кремнезем). Общее содержание C_t кремнезема SiO_2 в воде при этих условиях можно оценить по растворимости кварца при 250-300°С: $\text{C}_t = 500-700$ мг/кг. При восходящей фильтрации в трещиновато-пористых породах или при движении в продуктивных скважинах геотермальных электростанций (ГеоЭС) давление и температура раствора снижаются и раствор частично выпаривается. Общее содержание C_t кремнезема в воде достигает при этом 700 - 1000 мг/кг и более. Вследствие этого водный раствор становится пересыщенным относительно растворимости аморфного кремнезема C_e . Согласно экспериментальным данным (Marshall, 1980) (рис. 1),

величина C_e для чистой воды зависит от абсолютной температуры T (К) следующим образом:

$$\log (\text{C}_e/60) = -0.1185 - 1.126 \cdot 10^3/T + 2.3305 \cdot 10^5/T^2 - 3.6784 \cdot 10^7/T^3. \quad (1)$$

При температуре 200°С растворимость C_e равна 940.8 мг/кг, при 150°С - $\text{C}_e = 651.8$ мг/кг, при 100°С - $\text{C}_e = 405.3$ мг/кг, при 25°С - $\text{C}_e = 130.8$ мг/кг.

Такое состояние кремниевой кислоты в водном растворе нестабильно. Пересыщение раствора S_m , равное разности $(\text{C}_s - \text{C}_e)$ концентрации мономерного кремнезема C_s и растворимости C_e , является движущей силой процессов нуклеации и полимеризации молекул кремниевой кислоты с конденсацией силанольных групп, образованием силоксановых связей и частичной дегидратацией в следующих реакциях (Айлер, 1982; Fleming, 1986; Rothbaum, Rohde, 1979):



В результате нуклеации и полимеризации в растворе формируются частицы гидратированного кремнезема $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ коллоидных размеров. Часть силанольных групп на поверхности частиц диссоциирует с отщеплением протона H^+ ($\text{SiOH} \rightarrow$

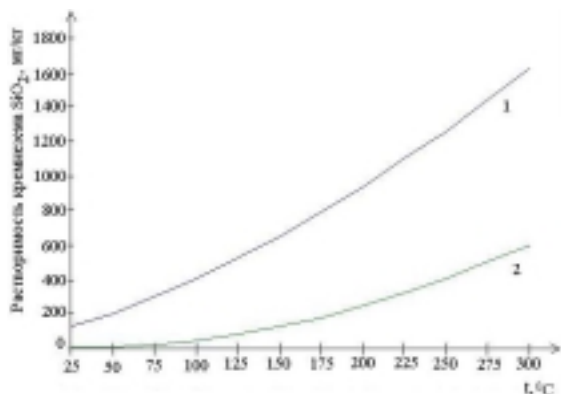


Рис. 1. Растворимость кремнезема в чистой воде при различной температуре. 1- аморфный кремнезем, 2- кварц.

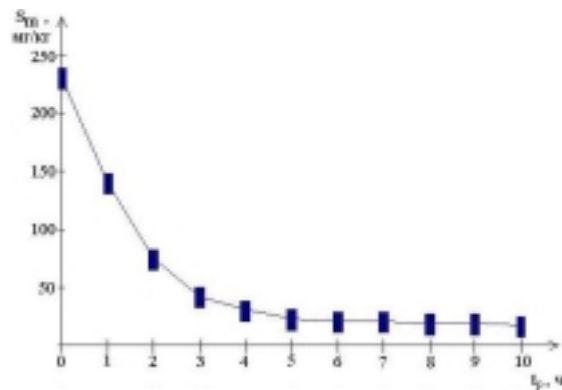


Рис. 2. Зависимость пересыщения S_m гидротермального раствора по мономерному кремнезему от продолжительности реакции полимеризации t_p при температуре 20°C и pH=8.4.

$SiO^- + H^+$), и поверхность частиц приобретает отрицательный электрический заряд. Отрицательный поверхностный заряд препятствует коагуляции частиц за счет сил электростатического отталкивания и обеспечивает устойчивость коллоидного кремнезема в растворе.

Неустойчивость коллоидной системы вблизи поверхности проводящего канала приводит к образованию отложений аморфного кремнезема из потока гидротермального раствора в трещиновато-пористой среде пород и на внутренней поверхности теплооборудования, трубопроводов и скважин ГеоЭС (Потапов и др., 2001; Потапов, 2002; Потапов, Сердан, 2002).

Существует проблема изучения физико-химических характеристик коллоидной системы кремнезема в гидротермальном растворе: кинетики полимеризации мономерного кремнезема, размера, поверхностного заряда коллоидных частиц кремнезема, подвижности частиц, сорбционной способности поверхности частиц по отношению к катионам-коагулянтам, устойчивости коллоидного кремнезема. Результаты исследования необходимы для совершенствования модели образования минералов гидротермальных систем (Чухров, 1955), в том числе рудных, а также для разработки технологии извлечения кремнезема из гидротермального теплоносителя ГеоЭС (Потапов, 2002).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Кинетику реакции полимеризации кремнезема изучали при температуре 20°C и показателе pH от 8.0-9.4 до 5.0. При исходном значении pH 8.4 зависи-

мость пересыщения S_m (мг/кг) от длительности полимеризации t_p представлена на рис. 2. Все кривые $S_m(t_p) = C_s - C_e$, полученные в сериях измерений при 20°C и исходных значениях pH от 8.0 до 9.4, были одинаковой формы (вогнутые кривые) и имели близкие значения производной dS_m/dt_p .

Функция S_m подчиняется дифференциальному уравнению (Айлер, 1982; Fleming, 1986):

$$dS_m/dt_p = -k_p \cdot S_m^{n_p}, \quad (4)$$

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 была близка к линейной, что позволило определить порядок реакции $n_p = 1$. Решение $S_m(t_p)$ уравнения (4) при $n_p = 1$ имеет вид:

$$\ln S_m(t_p) = \ln S_0 - t_p / \tau_p; \quad (5)$$

$$S_m(t_p) = S_0 \cdot \exp(-t_p / \tau_p), \quad (6)$$

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

Экспериментальную зависимость $\ln S_m(t_p)$ аппроксимировали уравнением (5) и, таким образом, нашли константы τ_p и k_p . При 20°C 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^- и, следовательно, поверхностного заряда σ_s коллоидных частиц (Fleming, 1986):

$$dC_s/dt_p = -k_f \cdot A_s \cdot (C_s - C_e) \cdot C_{SiO}, \quad (7)$$

где A_s - удельная площадь поверхности частиц. Константа скорости k_f зависит от абсолютной температуры T и ионной силы раствора I_s (Fleming, 1986):

$$k_f = k_{f0} \cdot \exp((A_{DH} \cdot I_s^{0.5}) / (1 + I_s^{0.5})). \quad (8)$$

Температурная зависимость подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\ln k_{f0} = 22.1 - E_p / R_g T \pm 2.0, \quad (9)$$

где E_p - энергия активации реакции полимеризации, $E_p = 54836.6$ Дж/моль, (Fleming, 1986), R_g - газовая постоянная, $R_g = 8.31$ Дж/моль·К. При $A_{DH} = 1.238$, $I_s = 0.0106$ моль/л, pH 7.20, $A_s = 4200$ см²/см³ и $T = 25^\circ\text{C}$ величина k_p , полученная Флемингом (Fleming, 1986), была равна $1.36 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1} = 0.489 \text{ ч}^{-1}$, что близко к значению, полученному нами при 20°C , $I_s = 0.0142$ моль/кг, pH 8.4-9.4, $A_s = 753.4-1076.3$ см²/см³.

Концентрация C_{SiO} ионизованных групп на поверхности частиц кремнезема согласно термодинамической модели Флеминга подчиняется уравнению (Fleming, 1986):

$$\frac{a_H}{K_0} = \frac{(n_{SH} - C_{SiO})}{C_{SiO} \cdot (C_{et} \cdot C_{SiO} + (1 + e^{2\phi} \cdot C_{SiO}^2)^{0.5})^2}, \quad (10)$$

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, равная $(5.13 \pm 1.59) \cdot 10^{-8}$, n_{SH} - концентрация групп SiOH на поверхности частиц, способных ионизоваться с отщеплением протона H^+ , $n_{SH} = (1.34 \pm 0.24) \text{ нм}^2$; C_{et} - 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).

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 - $k_p = 7.221 \text{ ч}^{-1}$, $\tau_p = 0.138 \text{ ч} = 8.3$ мин.

При pH 7.0 зависимость $S_m(t_p)$ существенно изменялась, при t_p от 0 до 6 ч кривая $S_m(t_p)$ была обращена выпуклостью вверх, производная dS_m/dt_p была заметно ниже, чем в растворе с pH 8.9-9.4. При показателе pH 5.0 наблюдалось ингибирование реакции полимеризации, и значительные изменения

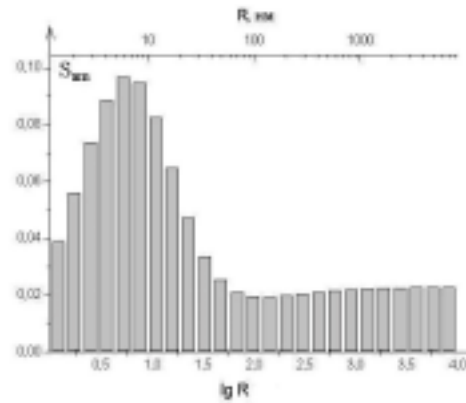


Рис. 3. Распределение коллоидных частиц кремнезема в гидротермальном растворе по радиусам R . $S_{ам}$ - амплитуда рассеивания света, пропорциональная количеству частиц, имеющих радиус R в указанном диапазоне величин.

концентрации C_s произошли только через несколько суток после начала реакции.

Размеры первичных частиц кремнезема в неполимеризованном растворе находятся в пределах 0.5-1.5 нм (Потапов и др., 2001). Измерения методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) показали, что средний радиус частиц полимеризованного кремнезема был в диапазоне 7.0-16.0 нм. Один из результатов измерений методом ФКС приведен на рис. 3.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ОСАЖДЕНИЮ КРЕМНЕЗЕМА С ДОБАВЛЕНИЕМ ИЗВЕСТИ И МОРСКОЙ ВОДЫ

Эксперименты по осаждению коллоидных частиц кремнезема проводили с пробами гидротермального раствора продуктивных скважин Верхне-Мутновской ГеоЭС, а также скважин 014, 4Э, 5Э, А2 Мутновского месторождения. Катионы металлов вводили в раствор добавлением гашеной извести, морской воды, хлористого кальция $CaCl_2$, сернокислого алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, а также растворением металлического анода при обработке электрокоагуляцией. Физико-химические характеристики проб раствора были в определенном диапазоне величин, концентрация основных соединений была следующей (мг/кг): Na^+ - 239.4, K^+ - 42.0, NH_4^+ - 1.1, Ca^{2+} - 1.6, Mg^{2+} - 0.72, Li^+ - 0.71, Fe^{2+} - 0.1, Al^{3+} - 0.27, Cl^- - 198.5, SO_4^{2-} - 192.1, HS^- - 5.0, HCO_3^- - 81.0, CO_3^{2-} - 19.9, H_3BO_3 - 106.9, SiO_2 - 680.0, pH 9.2. Перед обработкой pH проб раствора при 20°C был в

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Таблица 1. Результаты обработки сепарата известью

CaO, мг/кг	Ca, мг/кг	20 ⁰ C			96 ⁰ C		
		pH	C _t , мг/кг	C _s , мг/кг	pH	C _t , мг/кг	C _s , мг/кг
0	0	9.29	697.0	150.3	9.26	718.8	135.0
100	71.4	10.10	158.1	158.1	9.73	344.9	244.4
150	107.1	10.48	158.0	158.0	н.о.	н.о.	н.о.
200	142.8	10.82	158.0	158.0	9.76	329.8	273.0
300	214.2	11.42	153.0	153.0	9.88	315.0	275.0
400	285.6	11.68	137.5	131.9	10.32	345.0	322.5
500	357.0	11.6	75.6	73.8	10.1	339.0	334.4
600	428.4	12.07	75.0	71.3	10.16	307.8	307.8
700	499.8	12.12	69.0	67.0	10.48	260.9	260.9
800	571.2	12.16	41.3	36.3	10.92	229.7	217.2
1000	714.0	12.25	24.0	24.0	11.16	203.1	203.1
1500	1071.4	12.25	1.6	1.6	12.24	6.3	6.3

Примечание. C_t- остаточное общее содержание кремнезема, C_s- остаточная концентрация мономерного кремнезема, Ca - количество катионов кальция, введенных в раствор с известью.

Измерения проводились в лаборатории физико-химических методов исследований НИГТЦ ДВО РАН, аналитик- М.Д. Колтыпина.

пределах 7.0-9.4, общая минерализация- 1.0-2.5 г/кг, ионная сила раствора- 10-20 ммоль/кг.

Обработка коагулянтами приводила к изменению окраски и увеличению мутности раствора, образованию в объеме воды хлопьев, оседанию хлопьев на дно сосуда и накоплению осадка. По скорости оседания хлопьев в стоксовском режиме движения определяли эффективный размер хлопьев d_f (Бабенков, 1977):

$$d_f = (18 \cdot \mu \cdot u / \Delta \rho \cdot g)^{0.5}, \quad (11)$$

где u - скорость оседания хлопьев, μ - динамическая вязкость воды, $\Delta \rho$ - разность плотности кремнезема и воды, g - ускорение свободного падения.

Объемная доля осадка с хлопьями составляла не более 0.1-0.2. Осадок отделяли от осветленной части раствора переливом и обезвоживали на центрифуге с частотой до 5500-6000 об/мин (2500-6000 г) 20- минутным пробегом, что обеспечивало уровень содержания твердой фазы около 4-6 вес.%, и затем высушивали при 110-120⁰C. Через 20-60 минут после обработки в аликвотах осветленного раствора определяли остаточную концентрацию кремнезема (общее содержание и концентрацию мономерного кремнезема), концентрацию коагулирующих катионов и показатель pH.

В экспериментах с известью при температуре 20⁰C расход CaO варьировали в широких пределах от 80 до 1500 мг/кг (табл. 1). Содержание кремнекислоты в растворе убывало, а показатель pH рос с увеличением расхода извести (табл. 1). При этом

происходило осаждение как коллоидного, так и мономерного кремнезема, однако устойчивость мономерного кремнезема была гораздо выше, чем коллоидного. Остаточная концентрация катионов Ca²⁺ была порядка 40-200 мг/кг (табл. 1).

При обработке известью практически весь коллоидный кремнезем осаждался уже при расходе CaO 80-100 мг/кг, который является критическим расходом при 20⁰C. Концентрация мономерного кремнезема начинала уменьшаться при расходе извести CaO более 400 мг/кг, а при 96⁰C при расходе более 700 мг/кг (табл. 1). Скорость оседания хлопьев и их эффективные размеры зависели от расхода коагулянта и были в пределах 6.5-10.2 мм/мин и 14.1-17.7 мкм.

Коагуляция, хлопьеобразование и оседание хлопьев в горячем растворе проходили гораздо быстрее, чем в холодном при 20⁰C (табл. 2). Снижение остаточного общего содержания C_t кремнезема при 94-98⁰C происходило медленнее, чем при 20⁰C: при увеличении расхода CaO от 300 до 1000 мг/кг концентрация C_t снизилась от 315 только до 203.1 мг/кг (табл. 1).

Флокуляционную способность проявили свежесаждаемые хлопья кремнезема. В раствор одновременно с известью добавлялись хлопья, отделенные от раствора через 50-60 минут после добавления 100 мг/кг извести CaO. Среднее значение остаточной концентрации C_t в пробах, обработанных с добавлением 60 мг/кг CaO и одновременным вводом 500-550 мг/кг SiO₂ в составе свежесаждаемых хлопьев, было около 186 мг/кг,

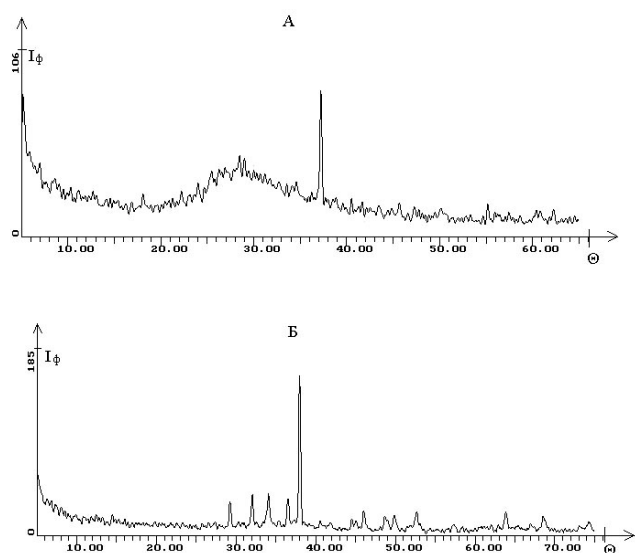


Рис. 4. Спектры рентгенофазового анализа образцов осадка, полученных с добавлением извести. А - спектр образца, полученного при температуре 96⁰С и расходе извести СаО 100 мг/кг. Б - спектр образца, полученного после прокаливании при 900⁰С при расходе СаО 700 мг/кг. I_{ϕ} - интенсивность рассеянного характеристического излучения анода (отн. ед.); Θ - удвоенный угол между направлением отраженного характеристического излучения и поверхностью образца.

что указывало на практически полное осаждение коллоидного кремнезема.

Доля кальция и отношение СаО/SiO₂ в составе осажденного материала зависели от расхода извести. Расход извести варьировали от 1500 до 80 мг/кг, соответственно отношение СаО/SiO₂ в образцах осадка уменьшалось от 1.50 до 0.0196. Наименьшая доля кальция была в образце, осажденном при критическом расходе СаО 80 мг/кг. Доля алюминия и железа в образцах была невелика: отношение Al₂O₃/SiO₂ - 0.00916-0.00490, отношение Fe₂O₃/SiO₂ - 0.0003-0.0028. Осадок имел аморфную структуру. Образцы с низким значением отношения СаО/SiO₂, полученные при малом расходе извести, после прокаливании при 900⁰С переходили в кристобалит SiO₂ (рис. 4А). Образцы с высоким отношением СаО/SiO₂ имели в спектрах рентгенофазового анализа на фоне аморфного гало линии кальцита СаСО₃, а после прокаливании переходили в волластонит СаSiO₃, либо в смесь волластонита и кристобалита (рис. 4Б).

Отношение СаО/SiO₂ в материале, осажденном при расходе СаО 80 мг/кг, показало, что для коагуляции и осаждения из гидротермального раствора всего коллоидного кремнезема (500-550 мг/кг SiO₂) необходим ввод критического количества двухзарядных катионов Са²⁺ - около 57-60 мг/кг = 1.425-1.50 ммоль/кг. При этом только небольшая

часть из них (не более 7-8 мг/кг Са²⁺) сорбировалась поверхностью коллоидных частиц кремнезема за счет замещения кальцием водорода Н⁺ в группах SiОН. Сорбированные катионы нейтрализовывали отрицательный поверхностный заряд коллоидных частиц и участвовали в образовании мостиковых связей между частицами и коагуляции частиц. Механизм коагуляции и осаждения коллоидных частиц был подобен тому, что установлен в экспериментах Р.К. Айлера (Iler, 1975), Р.О. Джеймса и Р.К. Хейли (James, Nealy, 1972a, 1972b).

В реакциях нейтрализации и образования мостиковых связей на 1 катион Са²⁺ приходилось до 47-48 молекул осажденного диоксида кремния SiO₂. С увеличением расхода СаО от 80 мг/кг и выше происходило неограниченное насыщение поверхности коллоидных частиц катионами кальция и рост отношения СаО/SiO₂ в осажденном материале.

Была проведена обработка сепарата гашеной известью с одновременным добавлением морской воды (табл. 2). Морская вода имела показатель рН, равный 8.3, и повышенные естественные концентрации катионов Са²⁺ - 210 мг/кг и Mg²⁺ - 699 мг/кг. Обработку проводили при расходах извести СаО ниже критического - 70-40 мг/кг, расход морской воды составлял 15-100 см³/кг.

Для активного хлопьеобразования и осаждения кремнезема при расходе извести СаО 70 мг/кг было необходимо добавление 15-20 см³/кг морской воды, при расходе СаО 60 мг/кг - 25-30 см³/кг, при расходе СаО 40-50 мг/кг - около 40 см³/кг. Общее содержание кремнезема SiO₂ снижалось при этом до 140-190 мг/кг, что указывало на практически полное осаждение коллоидного кремнезема. Добавление морской воды компенсировало увеличение рН раствора после обработки известью.

Наименьшее значение отношения СаО/SiO₂, равное 0.006, было достигнуто в образце, осажденном при расходах извести СаО 40 мг/кг и морской воды 40 см³/кг, при отношении Mg/Са=2.513. В таком режиме обработки в раствор вводилось в сумме порядка 65 мг/кг катионов Са²⁺ и Mg²⁺. Судя по отношению (СаО+MgO)/SiO₂, суммарное количество катионов Са²⁺ и Mg²⁺, участвовавших в реакциях нейтрализации заряда коллоидных частиц и образовании связей между поверхностью частиц было около 7.5-8.3 мг/кг. На 1 катион-коагулянт в реакциях нейтрализации и образования мостиковых связей приходилось в среднем 30-31 молекул SiO₂.

Результаты экспериментов по осаждению кремнезема с добавлением морской воды приведены в табл. 3. Результаты показали, что морская вода действовала как коагулянт и уже при расходе 100

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Таблица 2. Результаты обработки проб гидротермального сепарата при температуре 20⁰С с добавлением извести и морской воды.

CaO, мг/кг	МВ, см ³ /кг	(Ca+Mg), мг/кг	pH	C _t , мг/кг	C _s , мг/кг
0	0	0.0	9.10	740.6	212.5
70	10	61.0	9.66	178.8	170.6
70	15	66.5	9.73	194.4	168.8
70	20	72.0	9.62	156.3	155.0
70	50	105.0	9.38	172.5	132.5
70	100	160.0	9.21	149.4	125.6
60	20	64.8	9.51	188.8	156.9
60	25	70.34	9.70	164.3	156.3
60	30	75.8	9.53	178.1	146.3
50	50	90.7	9.26	175.0	145.6
50	60	101.7	9.28	166.8	148.4
50	75	118.2	9.22	162.2	152.4
50	100	145.7	9.24	140.6	133.1
40	40	72.5	9.02	181.2	150.0
40	50	83.5	9.05	164.3	137.5
40	100	138.5	9.20	121.9	115.6

Примечание. МВ- расход морской воды, (Ca+Mg)- суммарное количество катионов кальция и магния, введенных с морской водой.

Измерения проводились в лаборатории физико-химических методов исследований НИГТЦ ДВО РАН, аналитик - Т.И. Корнилова.

см³/кг обеспечивала устойчивое осаждение коллоидного кремнезема и снижение концентрации C_t до значений 160-190 мг/кг (табл. 3).

Доля кальция в образцах, осажденных с добавлением морской воды, оказалась очень низкой, отношение CaO/SiO₂ было не более 0.0004. Доля магния в осадке была значительно выше, чем доля кальция. Отношение MgO/SiO₂ находилось в пределах 0.02-0.029 и обнаруживало слабую тенденцию к росту с увеличением расхода морской воды от 100 до 1000 см³/кг. Следовательно, при обработке морской водой поверхность коллоидных частиц кремнезема не насыщалась катионами Mg²⁺ и Ca²⁺ свыше некоторого

критического количества 10-11 мг/кг, необходимого для коагуляции частиц. На 1 ион-коагулянт, большая часть которых были катионы Mg²⁺, в реакциях нейтрализации и образования связей между частицами приходилась 20-21 молекула SiO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ОСАЖДЕНИЮ КРЕМНЕЗЕМА С ДОБАВЛЕНИЕМ ГИДРОЛИЗУЮЩИХСЯ СОЛЕЙ

Расход CaCl₂ в экспериментах варьировали от 500 до 10000 мг/кг (табл. 4). Критический расход хлористого кальция CaCl₂ при температуре 20⁰С

Таблица 3. Результаты обработки гидротермального раствора с добавлением морской воды при температуре 20⁰С

МВ, см ³ /кг	(Ca+Mg), мг/кг	pH	C _t , мг/кг	C _s , мг/кг	Ca ²⁺ , мг/кг	Mg ²⁺ , мг/кг
0	0	9.15	678.12	143.75	1.6	0.72
100	147.8	9.08	181.25	137.5	32.06	114.20
150	221.8	8.95	175.0	137.5	42.53	156.86
200	295.7	8.86	175.0	125.0	53.87	198.21
300	443.6	8.78	175.0	125.0	76.56	282.12
400	591.48	8.78	175.0	125.0	86.76	319.81
500	739.5	8.65	131.25	100.0	115.23	386.08
750	1109.0	8.45	95.0	78.12	160.32	480.32
1000	1478.7	8.48	96.87	78.1	164.33	565.44

Примечание. (Ca+Mg)- суммарное количество катионов Ca²⁺ и Mg²⁺, введенных с морской водой.

Измерения проводились в лаборатории физико-химических методов исследований НИГТЦ ДВО РАН, аналитик - Т.И. Корнилова.

составлял 500 мг/кг, критический расход по катионам Ca^{2+} - 180 мг/кг, что гораздо выше, чем при обработке известью.

Обработка хлористым кальцием при расходе выше критического приводила к полному осаждению коллоидного кремнезема, но мономерный кремнезем был устойчив даже при самых высоких расходах CaCl_2 вплоть до 10000 мг/кг. С увеличением расхода CaCl_2 показатель pH обработанного раствора снижался (табл.4), а отношение CaO/SiO_2 незначительно росло от 0.0163 при расходе 1500 мг/кг CaCl_2 до 0.0755 при расходе 10000 мг/кг.

Слабый рост отношения CaO/SiO_2 при увеличении расхода CaCl_2 указывали, что поверхность коллоидных частиц слабо насыщалась катионами Ca^{2+} после достижения некоторого критического количества. В реакциях нейтрализации и образования мостиковых связей между коллоидными частицами участвовало не более 8-9 мг/кг катионов Ca^{2+} , при этом на 1 катион Ca^{2+} приходилось не менее 40-41 молекул SiO_2 .

Одновременный ввод 50 см³/кг морской воды при обработке хлористым кальцием позволил проводить коагуляцию и осаждение кремнезема при расходе CaCl_2 в 5 раз ниже критического при 20°C - 100 мг/кг. При этом расходе коагулянтов в раствор вводили 112.5 мг/кг катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Критический расход CaCl_2 при температуре 96-98°C снизился до значения менее 300 мг/кг, расход по катионам Ca^{2+} до 108 мг/кг, а отношение CaO/SiO_2 в осажденном материале уменьшилась до

0.00865. При таком отношении CaO/SiO_2 в нейтрализации поверхностного заряда коллоидных частиц и образовании мостиковых связей между частицами участвовало не более 3.07-4.37 мг/кг катионов Ca^{2+} . На 1 катион Ca^{2+} сорбированный поверхностью частиц приходилось не менее 108-109 молекул осажденного кремнезема SiO_2 .

В экспериментах по обработке раствора сернокислым алюминием $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ коагуляция коллоидного кремнезема происходила под действием трехзарядных катионов Al^{3+} . Критический расход $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ при 20°C составил 250 мг/кг, расход катионов Al^{3+} - 20.2 мг/кг = 0.522-0.748 ммоль/кг. Это гораздо ниже, чем критический расход двухзарядных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Обработка сернокислым алюминием приводила к осаждению только коллоидного кремнезема. При добавлении сернокислого алюминия раствор значительно подкислялся до pH=4.35-3.66 (табл. 4).

Повышенная коагуляционная способность трехзарядных катионов Al^{3+} , очевидно, объяснялась образованием в растворе гидратированных многозарядных поликатионных комплексов алюминия в коллоидной форме. В реакциях нейтрализации отрицательного заряда коллоидных частиц такими комплексами и образования связей между частцами на 1 ион Al^{3+} приходилось не менее 11 молекул SiO_2 .

Критический расход 6-водного хлорного железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 20°C был около 250 мг/кг, расход по катионам железа Fe^{3+} - 51.5 мг/кг = 0.922 ммоль/кг. Расход катионов Fe^{3+} был выше, чем катионов Al^{3+} ,

Таблица 4. Результаты обработки проб гидротермального раствора гидролизующимися солями при 20°C

PK, мг/кг	CaCl_2			$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$			$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
	Ca, мг/кг	pH	C_t , мг/кг	Al, мг/кг	pH C_t	C_t , мг/кг	Fe, мг/кг	pH	C_t , мг/кг
0	0	8.90	687.5	0	9.22	725.0	0	9.45	725.0
250	н.о.	н.о.	н.о.	20.2	4.96	146.9	51.5	3.73	187.5
500	180.0	8.70	468.8	40.4	4.36	161.25	103.0	2.75	178.1
1000	360.0	8.54	131.25	80.8	4.02	153.1	206.0	2.36	665.6
2000	720.0	8.41	129.4	161.6	3.78	158.1	412.0	2.10	725.0
3000	1080.0	8.46	131.25	242.4	3.73	158.1	618.0	2.52	725.0
4000	1440.0	8.34	129.4	323.2	3.72	153.1	814.0	2.08	725.0
5000	1800.0	8.37	135.6	404.0	3.70	156.0	1030.0	2.17	725.0
6000	2162.1	8.36	135.6	484.8	3.66	151.8	1236.0	2.14	725.0
10000	3600.0	8.29	130.6	808.0	3.56	128.1	2060.0	1.98	728.1

Примечание. PK - расход коагулянта, Ca, Al, Fe - количество катионов кальция Ca^{2+} , алюминия Al^{3+} , железа Fe^{3+} , введенных в раствор добавлением соответственно хлористого кальция CaCl_2 , сернокислого алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, хлорного железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Измерения проводились в лаборатории физико-химических методов исследований НИГТЦ ДВО РАН, аналитик - Т.И. Корнилова.

но заметно ниже, чем двухзарядных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Повышенную коагуляционную способность трехзарядных катионов Fe^{3+} можно объяснить образованием их поликатионных гидратированных коллоидных комплексов. Коагуляция и осаждение коллоидного кремнезема наблюдались в диапазоне расходов от 250 до 2000 мг/кг (табл. 4). Обработка хлорным железом приводила к сильному снижению показателя рН до 1.98-2.10.

Начиная с расхода коагулянта 400 мг/кг, происходило активное соосаждение гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, возникшего в результате гидролиза введенных в раствор катионов железа. С увеличением расхода коагулянта осаждение кремнезема уменьшалось, а гидроксида железа увеличивалось. При расходе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2000 мг/кг осаждался только гидроксид железа, а осаждение кремнезема не происходило. При расходе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5000-10000 мг/кг из-за сильного подкисления раствора прекращалось осаждение и гидроксида железа, и кремнезема.

В горячем растворе при 96°C и расходе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1000-5000 мг/кг почти все железо, введенное в раствор с коагулянтом, осаждалось, и происходило соосаждение значительной доли коллоидного кремнезема. Увеличение скорости коагуляции и осаждения кремнезема в горячем растворе можно объяснить увеличением коэффициента диффузии, повышением подвижности коллоидных частиц, а также изменение растворимости гидроксида железа с ростом температуры.

Подщелачивание раствора после обработки гидролизующимися солями существенно улучшало кинетику коагуляции и осаждения кремнезема. После подщелачивания до рН 8.5 раствором натриевой щелочи NaOH проб, обработанных при высоком расходе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3000-10000 мг/кг, происходило практически полное осаждение как коллоидного, так и мономерного кремнезема, а также гидроксида железа: общее содержание кремнезема C_t снизилось до 12.5-3.0 мг/кг, остаточная концентрация катионов железа Fe не превышала 4.0-1.2 мг/кг.

Обработка хлористым кальцием с последующим подщелачиванием до рН 9.3 позволила провести хлопьеобразование и осаждение значительной доли коллоидного кремнезема при расходе CaCl_2 ниже критического при 20°C - 250, 300 и 400 мг/кг. Обработка серноокислым алюминием при расходе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ниже критического 200 мг/кг приводила к коагуляции и осаждению значительной доли коллоидного кремнезема после подщелачивания до рН 9.0.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ОСАЖДЕНИЮ КРЕМНЕЗЕМА ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИЕЙ

Эксперименты по осаждению кремнекислоты из сепарата методом электрокоагуляции были выполнены в режиме постоянного тока (Потапов, 2002). Использовали электроды из алюминия, меди, оцинкованной и нержавеющей стали. При этом коагулянт поступал в раствор в результате растворения металлического анода и последующего гидролиза катионов металла.

В экспериментах варьировали силу тока I в пределах 0.5-3.0 А, плотность тока j - 10-300 А/м², напряжение на электродах U - 4-11 В, напряженность электрического поля - 400-1100 В/м, расстояние между электродами h_{el} - 5-20 мм, температуру раствора t_s - 20-60°C. Были установлены зависимости остаточной концентрации кремнекислоты и показателя рН раствора от длительности обработки t_{et} на алюминиевых электродах и от электрического заряда Q_k , прошедшего через раствор, а также удельные затраты электрической энергии Q_{el} и Q_{si} в зависимости от весового процента осажденного кремнезема при различных силе тока I и плотности тока j (Потапов, 2002).

Осаждение кремнезема электрокоагуляцией имело особенности. Во-первых, коллоидный и мономерный кремнезем осаждались одновременно. Во-вторых, снижение общего содержания кремнезема при электрокоагуляции на алюминиевых электродах проходило в три стадии (Потапов, 2002). При $I=1.5$ А и $j=112.8$ А/м² снижение общего содержания C_t кремнезема до 100-120 мг/кг наблюдалось при поступлении в раствор около 90 мг/кг алюминия, что значительно выше, чем критический расход по катионам Al^{3+} при обработке серноокислым алюминием. Коллоидная система кремнезема в гидротермальном растворе оказалась устойчивее по отношению к постепенному вводу коагулянта, чем к быстрому, как при обработке $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Расход электроэнергии на обработку уменьшался с ростом температуры, так как удельная электропроводность σ гидротермального раствора как проводника второго рода увеличивалась: при $I=1.5$ А и 20°C - $\sigma=1.07 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹·см⁻¹, при 55°C - $\sigma=1.71 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Наибольший вклад в электропроводность раствора давали ионы Na^+ -33.24%, K^+ -6.82%, Cl^- -39.85%, HCO_3^- -2.04%, SO_4^{2-} -13.23%, CO_3^{2-} -2.73%. При плотности тока $j=30$ -200 А/м² и силе тока $I=0.5$ -1.5 А на 1 кг водного раствора, расстоянии между электродами $h_{\text{el}}=8$ -10 мм, длительности обработки $t_{\text{et}}=10$ -40 мин, удельные затраты электрической энергии на 1 кг обрабатываемого раствора

Таблица 5. Данные о механизме коагуляции и осаждения коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе при добавлении различных коагулянтов, температура 20⁰С

Коагулянт	КК	КРК, мг/кг	КРИ, мг/кг	ККК, мг/кг	SiO ₂ /1ион
Гашеная известь	Ca ²⁺	80.0	57.1	6.99-7.69	47-48
Известь +МВ	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	40 мг/кг + 40 см ³ /кг	72.5	6.68-7.35	34-35
МВ	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	<100 см ³ /кг	147.8	6.24-6.86	32-33
CaCl ₂	Ca ²⁺	500	180.18	5.82-6.4	57-58
CaCl ₂ + МВ	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	100 мг/кг+50 см ³ /кг	112.5	6.96-7.65	35-36
Al ₂ (SO ₄)·18H ₂ O	Al ³⁺	250.0	20.2	18.0-19.8	12-13
FeCl ₃ ·6H ₂ O	Fe ³⁺	250.0	55.66	48.7	10
алюминий, ЭКА	Al ³⁺	90.0	90.0	32.5.	12

Примечание. КК- коагулирующий катион, введенный в раствор с коагулянтом, КРК- критический расход коагулянта, при котором наблюдалось полное осаждение коллоидного кремнезема, КРИ- соответствующий критический расход ионов-коагулянтов, ККК- количество катионов-коагулянтов, участвующих в реакциях нейтрализации и образовании мостиковых связей между частицами коллоидного кремнезема, SiO₂/1ион- среднее количество молекул осажденного диоксида кремния, приходящихся на 1 ион-коагулянт в реакциях нейтрализации и образовании мостиковых связей, МВ- морская вода, ЭКА- электрокоагуляция.

составили $Q_{EL}=0.0009-0.0033$ кВт·час/кг и на 1 кг осажденного кремнезема - $Q_{Si}=1.8-6.0$ кВт·час/кг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Осаждение кремнезема при обработке коагулянтами достигалось за счет индивидуального или комбинированного действия катионов Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺. Результаты экспериментов показали подобию механизма коагуляции и осаждения кремнезема под действием различных катионов или их комбинации, введенных в раствор в составе того или иного коагулянта либо смеси коагулянтов. Для сравнения в таблице 5 представлены данные о механизме коагуляции и осаждения кремнезема в гидротермальном растворе при вводе катионов Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ и Fe³⁺, установленные в экспериментах с различными коагулянтами.

Количество Ca в составе материала, осажденного с добавлением хлористого кальция и извести при критическом расходе коагулянта, было использовано для оценки поверхностного заряда σ_s коллоидных частиц кремнезема. Предполагая средний радиус частиц равным 10.0 нм, мы оценили заряд частиц при pH 8.5 величиной $\sigma_s=0.664$ нм²=10.62 мкКл/см², при pH 9.3 - $\sigma_s=1.392$ нм²=22.263 мкКл/см², при pH 10.0 - $\sigma_s=1.495$ нм²=23.92 мкКл/см².

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что порядок n_p реакции полимеризации мономерного кремнезема в гидротер-

мальном растворе равен 1.0. Определены константы скорости полимеризации $k_p=0.485$ ч⁻¹ и $\tau_p=2.06$ ч=123.6 мин при 20⁰С, рассчитаны значения этих констант при повышенной температуре. Методом ФКС измерены размеры коллоидных частиц кремнезема и коэффициент диффузии: средний радиус $R_{poly}=7.2-16$ нм, $D=1.1-2.9 \cdot 10^{-7}$ см²/с при 20⁰С.

2. В ходе экспериментов по обработке гидротермального раствора различными коагулянтами изучена сорбционная способность поверхности коллоидного кремнезема по отношению к катионам металлов Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺. Найден критический расход катионов, установлен механизм коагуляции и осаждения коллоидного кремнезема. Механизм заключается в сорбции катионов металлов или их гидратированных поликатионных комплексов поверхностью коллоидных частиц до нейтрализации отрицательного поверхностного заряда, образовании мостиковых связей между поверхностью частиц с участием катионов-коагулянтов, коагуляции и осаждении коллоидного кремнезема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Айлер Р.* Химия кремнезема. Ч.1, 2. М: Мир, 1982. 1127 с.
- Бабенков Е.Д.* Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 355 с.
- Потапов В.В., Капшур В.Н., Алексеев В.И.* Исследование роста твердых отложений в геотермальных теплоэнергетических системах // Теплоэнергетика. 2001. № 5. С. 49-54.

Потапов В.В. Электрохимическая обработка гидротермального теплоносителя перед обратной закачкой // Теплоэнергетика. 2002. № 1. С. 38-44.

Потапов В.В., Сердан А.А. Осаждение кремнезема из гидротермального теплоносителя электр-окоагуляцией // Химическая технология. 2002. № 9. С. 2-9.

Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1955. 671 с.

Fleming B.A. Kinetics of reaction between silicic acid and amorphous silica surfaces in NaCl solutions // J. of Coll. and Int. Science. 1986. V. 110. № 1. P. 40-64.

Fournier R.O., Rowe J.J. Estimation of under-ground temperature from the silica content of water from hot springs and wet-stream wells // Am. J. Sci. 1966. V. 264. P. 685-697.

Iler R.K. Coagulation of colloidal silica by calcium ions, mechanism, and effect of particle size // J. Colloid and Interface Science. 1975. V. 53. № 3. P. 476-488.

James R.O., Healy Th.W. Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface. I. Co(II) Adsorption on SiO₂ and TiO₂ as Model Systems // J. Colloid and Interface Science. 1972. V. 40. № 1. P. 42-52.

James R.O., Healy Th.W. Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface. II. Charge Reversal of SiO₂ and TiO₂ Colloids by adsorbed Co(II), La (III), and Th(IV) as Model Systems // J. Colloid and Interface Science. 1972. V. 40. № 1. P. 53-64.

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.

Rothbaum H.P., Rohde A.G. Kinetics of silica polymerization and deposition from dilute solutions between 5 and 180 °C // J. of Colloid and Interface Sci. 1979. V. 71. № 3. P. 533-559.

Physical and chemical characteristics of colloidal silica in the hydrothermal solution

Potapov V.V.¹, Serdan A.A.²

¹Research geotechnological center of Far East Division of Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamhatsky, Severo-Vostochnoe shosse, 30 post box 56, tel.: (41522) 92639, fax: (41522) 51323, e-mail: vadim_p@inbox.ru

²Moscow State University e-mail: cerdan@petrol.chem.msu.ru

The processes of silica polymerization, coagulation and precipitation in hydrothermal solution of Mutnovskoye field were researched. The order of the reaction of silicic acid polymerization in solution and constants of the reaction rate were determined, the sizes of the colloidal particles of polymerized silica were measured. The experiments on colloidal silica coagulation and precipitation by addition to the solution of metal cations (Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺) were carried out. The critical concentration of metal cations at the temperature of 20 and 96⁰ C was determined, sorption ability of the silica surface to the different metal cations was investigated, surface electric charge of the colloidal particles was evaluated. Silica stability and mechanism of coagulation and precipitation of colloidal silica in hydrothermal solution were investigated.