

## МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РАСТВОРА И УТИЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА

Потапов В.В.<sup>1</sup>, Горбач В.А.<sup>1</sup>, Смывалов С.А.<sup>2</sup>, Близнюков М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, [vadim\\_p@inbox.ru](mailto:vadim_p@inbox.ru)

<sup>2</sup>Камчатский государственный технический университет, Петропавловск-Камчатский

Исследованы физико-химических процессов извлечения коллоидного кремнезема из гидротермального раствора. Исследован механизм коагуляции и осаждения коллоидного кремнезема катионами металлов:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.. Часть экспериментов по извлечению кремнезема проведена методом электрокоагуляции на алюминиевых электродах, часть - с применением мембранных фильтров. Определены физико-химические характеристики материала, осажденного из гидротермального раствора. Разработаны способы утилизации осажденного материала в различных отраслях промышленности: 1). для добавления в портланд-цемент с целью повышения прочности бетонных изделий; 2). для производства сорбента для очистки природных и сточных вод от нефтепродуктов; 3). для производства сорбента для газовой хроматографии; 4). для производства жидкого стекла; 5) получения силикатов металлов. На основе полученных данных предложена химико-технологическая схема осаждения из гидротермального теплоносителя кремнезема с заданными характеристиками. Обоснованы принципы повышения эффективности использования гидротермального теплоносителя.

## METHODS OF SILICA EXTRACTION FROM HYDROTHERMAL SOLUTION AND UTILIZATION OF AMORPHOUS SILICA MATERIAL

Potapov V.V.<sup>1</sup>, Gorbach V.A.<sup>1</sup>, Smyvalov S.A.<sup>2</sup>, Bliznyukov M.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Scientific Research Geotechnological Center of FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, E-mail: [vadim\\_p@inbox.ru](mailto:vadim_p@inbox.ru)

<sup>2</sup>Kamchatka State Technical University, Petropavlovsk-Kamchatsky

Physical and chemical processes of colloidal silica extraction from hydrothermal solution were researched. Mechanism of coagulation and precipitation of colloidal silica by metal cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  were investigated. A part of experiments were carried out by electrocoagulation, a part – by using membrane filters. Physical and chemical characteristics of material precipitated from hydrothermal solution were determined. Methods of utilization of precipitated material in different industries were developed: 1) for addition in portland cement for increasing concrete strength; 2) for production of sorbent for purification of nature and industry waters from oil products; 3) for production of sorbent for gas chromatography; 4) for liquid glass production; 5) for metal silicates production. On the base of obtained results chemical technological scheme of precipitation from hydrothermal heat carrier of silica with required properties was developed. Economic principles of increasing of efficiency of hydrothermal heat carrier using were grounded.

Образование коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе происходит в несколько этапов [1, 2]. Первоначально кремний поступает в раствор в

виде отдельных молекул кремниевых кислот в результате химического взаимодействия воды с алюмосиликатными минералами пород гидротермальных месторождений на глубине 1,0-3,5 км в зонах тепловых аномалий при повышенных температуре (до 250-350<sup>0</sup>С) и давлении (4,0-20,0 МПа). Гидротермальный раствор является многокомпонентным, 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 250-350<sup>0</sup>С, когда раствор находится в контакте с минералами пород, общее содержание  $C_t$  кремния в воде можно оценить по растворимости  $\alpha$ -кварца. 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  $C_e$ .

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 [3].

Как показали результаты моделирования процесса нуклеации ортокремниевой кислоты с ростом температуры из-за снижения пересыщения увеличивается критический радиус ядер зародышеобразования. Вследствие этого появляется тенденция к уменьшению скорости нуклеации и увеличению времени индукции, что приводит к снижению концентрации частиц и росту конечного среднего радиуса частиц  $R_f$ . При температуре 120-150<sup>0</sup> С нуклеация не успевает развиваться за реальное время пребывания гидротермального раствора в скважинах и теплооборудовании ГеоЭС, ГеоТЭС.

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.

В результате нуклеации и полимеризации в растворе формируются частицы аморфного кремнезема 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 и обеспечивает их устойчивость.

Потеря устойчивости в узком слое у поверхности проводящего канала приводит к образованию твердых отложений кремнезема из потока гидротермального раствора в трещиновато-пористой среде пород и на внутренней поверхности трубопроводов, теплооборудования и скважин ГеоТЭС, ГеоЭС [2]. В связи с этим возникла проблема изучения физико-химических характеристик коллоидной системы кремнезема в гидротермальном растворе. Результаты исследования необходимы для совершенствования модели образования минералов гидротермальных систем, а также для разработки технологии извлечения кремнезема и повышения эффективности использования гидротермального теплоносителя ГеоТЭС, ГеоЭС. Извлеченное из теплоносителя вещество в зависимости от его физико-химических характеристик может быть использовано в различных областях промышленности для изготовления бумаги, резины, клея, стекла, керамики, кирпича, цемента, бетона, сорбентов, катализаторов, а также в хроматографии и радиоэлектронике [2].

Кинетику реакции полимеризации коллоидного кремнезема изучали при температуре  $20^{\circ}C$  и pH от 5,0 до 9,4. При  $20^{\circ}C$  и pH = 8,0-9,4 среднее значение характерного времени полимеризации  $\tau_p$  было 2,04 ч, константа полимеризации  $k_p = 0,485 \text{ ч}^{-1}$ . Расчеты по уравнениям модели Флеминга [ ] дали значения констант  $k_p$  и  $\tau_p$  при повышенных температурах: при  $50^{\circ}C$  -  $\tau_p = 36,01$  мин;  $75^{\circ}C$  -  $\tau_p = 20,91$  мин;  $100^{\circ}C$  -  $k_p = 7,221 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\tau_p = 0,138 \text{ ч} = 8,3$  мин. 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 [13]. Измерения методом фотонной корреляционной спектроскопии показали, что средний радиус частиц полимеризованного кремнезема принимает значения от 7,0 до 30,0 нм, радиусы большинства 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, добавляя известь CaO, хлористый кальций CaCl<sub>2</sub>, сернокислый магний MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и легко гидролизующиеся соли: сернокислый алюминий Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)·18H<sub>2</sub>O, хлористый алюминий AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, хлорное железо FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, сернокислые медь CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и кобальт CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, азотнокислый свинец Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 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, термодимического анализом, ИК-спектроскопии. Эксперименты с дисперсными коагулянтами выполнены при 20<sup>0</sup>С и 96<sup>0</sup>С.

Концентрации основных компонентов в исходном растворе имели следующие значения (мг/кг): Na<sup>+</sup> - 239,4, K<sup>+</sup> - 42,0, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - 1,1, Ca<sup>2+</sup> - 1,6, Mg<sup>2+</sup> - 0,72, Li<sup>+</sup> - 0,71, Fe<sup>2+</sup> - 0,1, Al<sup>3+</sup> - 0,27, Cl<sup>-</sup> - 198,5, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 192,1, HS<sup>-</sup> - 5,0, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - 81,0, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - 19,9, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> - 106,9, SiO<sub>2</sub> - 680,0, pH = 9,2, M<sub>n</sub> = 1638,9 мг/кг, I<sub>s</sub> = 14,22 ммоль/кг.

**Таблица 1** Данные о механизме коагуляции и осаждения коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе катионами металлов, температура 20<sup>0</sup>С.

Коагулянт	Коагулирующий катион	Критический расход коагулянта, мг/кг	Критический расход катиона,	
			мг/кг	ммоль/кг
CaO	Ca <sup>2+</sup>	80,0	57,1	1,424
CaCl <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	500,0	180,18	4,495
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Cu <sup>2+</sup>	200,0	50,9	0,801
CoSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Co <sup>2+</sup>	400,0	83,88	1,423
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pb <sup>2+</sup>	150,0	93,6	0,451
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Ni <sup>2+</sup>	225,0	47,0	0,801
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )·18H <sub>2</sub> O	Al <sup>3+</sup>	250,0	20,2	0,748
AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Al <sup>3+</sup>	150,0	16,65	0,617
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Fe <sup>3+</sup>	250,0	55,66	0,996

В таблице 1 приведены данные по критическому расходу каждого коагулянта и коагулирующего катиона. Установлено, что коагуляция и осаждение кремнезема

происходят по следующему механизму [14]: 1) ввод в раствор критического количества 50-120 мг/кг катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (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, коагуляция и осаждение частиц.

Проведена обработка сепарата гашеной известью с одновременным добавлением морской воды [4]. Морская вода имела рН 8,3 и естественные концентрации катионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  - 210 мг/кг и магния  $\text{Mg}^{2+}$  - 699 мг/кг. Обработку вели при расходах извести СаО ниже критического - 70-40 мг/кг, расход морской воды составлял 15-100 см<sup>3</sup>/кг. Для устойчивого осаждения кремнезема при расходе СаО 70 мг/кг необходимо 15-20 см<sup>3</sup>/кг морской воды, при 60 мг/кг - 25-30 см<sup>3</sup>/кг, при 40-50 мг/кг - около 40 см<sup>3</sup>/кг. Общее содержание кремнезема  $\text{SiO}_2$  снижалось при этом до 140-190 мг/кг, что указывает на практически полное осаждение коллоидного кремнезема. Наименьшее значение отношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,006$  достигнуто в образце, осажденном при расходах извести СаО 40 мг/кг и морской воды 40 см<sup>3</sup>/кг, при отношении  $\text{Mg}/\text{Ca} = 2,513$ . В таком режиме обработки в раствор поступало в сумме примерно 65 мг/кг катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Таким образом, дополнительный ввод морской воды позволяет сократить расход извести и получить материал с пониженной долей кальция.

Результаты экспериментов по осаждению кремнезема с добавлением морской воды показали, что морская вода действует как коагулянт и уже при расходе 100 см<sup>3</sup>/кг обеспечивает устойчивое осаждение коллоидного кремнезема и снижение концентрации  $C_t$  до значений 160-190 мг/кг.

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, рН раствора снижается. Гидролиз сопровождается образованием коллоидных частиц гидроксидов металлов. Молекулы малорастворимого гидроксида объединяются в агрегаты, на поверхности которых из раствора адсорбируются потенциалопределяющие ионы, образуя электрически заряженное ядро мицеллы, которое притягивает к себе из раствора противоионы противоположного знака. Многозарядные коллоидные частицы гидратированных катионов металлов либо их макрокомплексы в виде хлопьев

осадка сорбируются поверхностью коллоидных частиц кремнезема, что приводит к коагуляции и осаждению коллоидного кремнезема из раствора.

Эксперименты по осаждению кремнезема методом электрокоагуляции выполнены в режиме постоянного тока [5]. 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 имело особенности. Коллоидный и мономерный кремнезем осаждался одновременно и постепенно, снижение общего содержания кремнезема при электрокоагуляции на алюминиевых электродах проходило в три стадии. Коллоидный кремнезем в гидротермальном растворе оказался устойчивее по отношению к постепенному вводу коагулянта, чем к быстрому, как при обработке  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .

Расход электроэнергии на обработку уменьшался с ростом температуры, так как удельная электропроводность  $\sigma$  гидротермального раствора как проводника второго рода увеличивалась: при  $I=1,0$  А и  $20^\circ\text{C}$ - $\sigma=1,28 \cdot 10^{-3}$  См·см<sup>-1</sup>, при  $99^\circ\text{C}$ -  $\sigma=2,92 \cdot 10^{-3}$  См·см<sup>-1</sup>, при  $130^\circ\text{C}$ -  $\sigma=3,85 \cdot 10^{-3}$  См·см<sup>-1</sup>. Наибольший вклад в электропроводность раствора давали ионы  $\text{Na}^+$ -33,24%,  $\text{K}^+$ -6,82%,  $\text{Cl}^-$ -39,85%,  $\text{SO}_4^{2-}$ -13,23%,  $\text{HCO}_3^-$ -2,04%,  $\text{CO}_3^{2-}$ - 2,73%. При плотности тока  $j=30$ -200 А/м<sup>2</sup> 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  $t_{\text{el}}=10$ -40 мин, удельные затраты электрической энергии на 1 кг обрабатываемого раствора составили  $Q_{\text{EL}}=0,0009$ -0,0033 кВт·час/кг и на 1 кг осажденного кремнезема -  $Q_{\text{Si}}=1,8$ -6,0 кВт·час/кг.

Из-за снижения pH и ухудшения сорбционной способности поверхности кремнезема массовая доля металлов в материале, осажденном с вводом легко гидролизующихся солей, невелика. Так, при обработке хлористым кальцием отношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  растет от 0,0163 при расходе 1500 мг/кг  $\text{CaCl}_2$  до 0,0755 при расходе 10000 мг/кг  $\text{CaCl}_2$ . Отношение  $\text{Al}/\text{SiO}_2$  в материале, осажденном с вводом серноокислого алюминия, находится в пределах от 0,0412 до 0,0285 и уменьшается с увеличением расхода коагулянта до 10000 мг/кг. При обработке известью pH, наоборот, увеличивается, поэтому отношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  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.

Результаты серии экспериментов по извлечению коллоидных частиц кремнезема с применением мембранных фильтров приведены в **табл. 2**. Диаметр пор фильтра был 0,2 мкм. Перед фильтрованием в раствор добавлялся коагулянт:  $Al_2(SO_4) \cdot 18H_2O$  или  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ . Концентрация коагулянтов была значительно ниже критической. В таблице 2 показана доля алюминия по отношению к  $SiO_2$  в материале, задержанном фильтром, определенная по разности концентрации катионов алюминия и кремнезема в растворе до и после фильтрования.

**Таблица 2.** Результаты экспериментов по извлечению коллоидного кремнезема с использованием мембранных фильтров с диаметром пор  $d_p = 0,2$  мкм при  $20^\circ C$ . СС-концентрация коагулянта, введенного в раствор перед пропусканием через фильтр.

$Al_2(SO_4) \cdot 18H_2O$				$AlCl_3 \cdot 6H_2O$			
СС, мг/кг	$C_t$ , мг/кг	$C_s$ , мг/кг	Al/SiO <sub>2</sub>	СС, мг/кг	$C_t$ , мг/кг	$C_s$ , мг/кг	Al SiO <sub>2</sub>
170,0	145,3	112,5	0,0173	110,0	112,5	112,5	0,0179
165,0	210,9	118,75	0,0161	105,0	114,0	112,5	0,0170
160,0	153,1	125,0	0,0141	100,0	115,6	112,5	0,0149
155,0	215,6	118,75	0,0215	90,0	139,4	134,4	0,0148
150,0	209,4	134,4	0,0188	80,0	171,9	137,5	0,0123
140,0	239,0	128,1	0,0132	70,0	175,0	134,4	0,0136
130,0	400,0	134,4	0,0168	65,0	206,25	128,1	0,0125
120,0	375,0	118,75	0,0137	60,0	209,4	131,25	0,0100
110,0	383,1	121,9	0,0136	55,0	390,6	118,75	0,0165
100,0	437,5	123,75	0,00921	50,0	337,5	115,6	0,0125
90,0	531,25	118,75	0,0123	45,0	406,25	112,5	0,00993
80,0	571,9	118,75	0,0108	40,0	518,75	115,6	0,0151

Катионы  $Al^{3+}$ , введенные в раствор, сорбировались поверхностью коллоидных частиц, что приводило к укрупнению частиц и образованию агрегатов с размерами более 0,2 мкм. Укрупненные агрегаты задерживались фильтром при фильтровании. Практически весь коллоидный кремнезем задерживался при концентрации

добавленного  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  150-170 мг/кг и концентрации  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  60-110 мг/кг. Такие количества коагулянтов соответствовали концентрации  $\text{Al}^{3+}$  12,1-13,7 мг/кг при вводе  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  и концентрации  $\text{Al}^{3+}$  6,6-12,2 мг/кг при вводе  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Концентрация алюминия в материале, извлеченном с использованием мембранных фильтров была ниже, чем в материале, полученном осаждением с хлопьеобразованием при концентрации коагулянтов выше критической: отношение  $\text{Al}/\text{SiO}_2$  было в пределах 0,00921 - 0,0215 при добавлении  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , при добавлении  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  оно принимало значения 0,00993 - 0,017 (табл. 2).

В экспериментах найден режим обработки, позволяющий получать осадок, который после термообработки при 900-1000<sup>0</sup>С 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 ее ионов  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  и  $\text{HSiO}_3^-$ , способных образовать малорастворимые соединения с катионами металлов. Таким образом получены силикаты кобальта магния и кальция ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{CaSiO}_3$ ). Силикаты металлов могут найти применение в производстве керамики, стекла, красок и антикоррозионных материалов.

Нами разработан способ утилизации кремнезема, осажденного вымораживанием диспергированного гидротермального раствора [6], для изготовления сорбента, который применяется для очистки сточных вод различных областей промышленности и загрязненных вод естественных водоемов от нефтепродуктов.

Вымораживанием гидротермального раствора получены образцы тонкодисперсного порошка с высокой весовой долей диоксида кремния от 95 до 99 %, аморфной структурой, высокой плотностью гидроксильных групп – 4,9 ОН/нм<sup>2</sup> при 200<sup>0</sup>С, высоким коэффициентом отражения света поверхностью - до 91-95 %, поглощением масел до (159-218) г/100 г и низкими концентрациями Са, Al Fe (в сумме не более 0,6 вес. %).

Методом низкотемпературной адсорбции азота измерены характеристики пор образцов тонкодисперсного кремнезема, осажденного вымораживанием гидротермального раствора. Для образцов порошка кремнезема получены изотермы адсорбции-десорбции азота IV-того типа. Образцы кремнезема характеризуется высокой удельной площадью поверхности - от 50 до 300 м<sup>2</sup>/г, пористостью - до 1,1

см<sup>3</sup>/г, средними значениями диаметров пор  $d_p = 12,7-16,6$  нм, низкой долей площади (9 – 10,7 %) и объема микропор (0,5 – 0,856 %). Большая часть пор геотермального кремнезема сосредоточена в достаточно узком диапазоне диаметров: на поры с диаметрами  $d_p$  от 5,18 до 26,47 нм приходится 60,9 % суммарной площади и 79,8 % суммарного объема пор.

Способность кремнезема, осажденного из гидротермального раствора вымораживанием, к поглощению органических жидкостей в некоторых случаях превышает в 1,5-2,0 раза способность к поглощению синтетического аморфного диоксида кремния, полученного по другим методикам с затратами реагентов. Так способность к поглощению бензина достигает 160-200 г/100 г кремнезема, способность к поглощению дизельного топлива 190-200 г/100 г кремнезема.

Материал, осажденный вымораживанием, после сушки переходил в дисперсный порошок, поверхность которого модифицировали с применением кремнеорганических модификаторов таким образом, чтобы изменить коэффициент поверхностного натяжения воды на границе с кремнеземом и придать поверхности гидрофобные свойства. При этом коэффициент поверхностного натяжения органических жидкостей на границе с кремнеземом после модифицирования обеспечивал смачивание поверхности кремнезема и впитывание жидкости порошком. В качестве органических жидкостей может быть выбран один из продуктов переработки нефти (бензин, дизельное топливо и т.п.), либо смесь нескольких нефтепродуктов с произвольными пропорциями смешения. Модифицированный кремнезем может быть использован для устранения последствий разлива нефтепродуктов в естественные водоемы, в том числе для извлечения нерастворившихся пленочных образований на поверхности воды. Для удаления растворенных нефтепродуктов объем воды фильтруют через слой модифицированного сорбента. Количество сорбента, требуемого для удаления нефтепродуктов из заданного объема загрязненной воды, определяют из условия насыщения модифицированного порошка кремнезема органической жидкостью в соответствии с емкостью сорбента по поглощению данной жидкости.

Были выполнены эксперименты по извлечению нефтепродуктов из воды с использованием кремнезема, осажденного вымораживанием гидротермального раствора. Кремнезем модифицировали по методике, представленной в работе [12]. На первой стадии кремнезем высушивали в толуоле. К осушенному на первой стадии SiO<sub>2</sub> добавляли при перемешивании сухой перегнаный морфолин, затем

модификатор гексадецилдиметилхлорсилан  $C_{16}H_{33}Si(CH_3)_2Cl$ . Смесь кипятили в течение 8 часов. После этого смесь промывали в следующей последовательности: 1) толуолом в фильтрующей емкости дважды; 2) ацетоном (или изопропанолом); 3) смесью ацетон-вода-уксусная кислота с отношением 2:1:1 по объему дважды; 4) смесью ацетон-вода с отношением 1:2 трижды; 5) ацетоном дважды. Сушили до сыпучего состояния, температура при сушке медленно поднимали от  $70^{\circ}C$  до  $120^{\circ}C$ .

После модифицирования проведены эксперименты по использованию кремнезема для очистки дистиллированной воды от примеси бензина А-76 с плотностью  $0,758 \text{ г/см}^3$  и дизельного топлива с плотностью  $0,817 \text{ г/см}^3$ . Количество нефтепродукта, добавленного в воду перед очисткой, было от 4 до 20 мл/л. Расход сорбента для удаления нерастворенных нефтепродуктов составлял  $100 \text{ г}/(195-211) \text{ г}$  бензина или дизельного топлива. В экспериментах по удалению растворенных нефтепродуктов к объему дистиллированной воды приливали дизельное топливо до получения концентрации 10 мкл/л (менее 1 вес. части на 100000). После этого объем загрязненной воды фильтровали через слой сорбента модифицированного по указанной методике. Остаточная суммарная концентрация нефтепродуктов в профильтрованной воде составляла  $0,19 \text{ мкл/л} = 0,16 \text{ мг/л}$ , то есть 98% растворенных в воде нефтепродуктов было удалено.

Выполнены эксперименты по использованию кремнезема, осажденного вымораживанием гидротермального раствора, как сорбента в хроматографических колонках для разделения смесей органических жидких и газообразных веществ. Утилизация кремнезема в качестве сорбента для газовой хроматографии позволяет использовать сорбционные свойства поверхности осажденного кремнезема, что расширяет области утилизации материала, повышает его стоимость и увеличивает эффективность использования гидротермального теплоносителя. Способ исключает затраты дорогих реагентов на производство традиционных синтетических дисперсных аморфных кремнезёмов, служащих исходным материалом для приготовления сорбентов для хроматографии.

Выполнены эксперименты по разделению компонент смеси органических соединений в двух хроматографических колонках, одна из которых набита кремнеземом, осажденным из гидротермального раствора, а вторая - промышленно произведенным сорбентом силохромом С-80. Фракция частиц силохрома С-80 была в пределах  $0,315-0,5 \text{ мм}$ , удельная поверхность порошка -  $80,0 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор -  $40,0 - 50,0 \text{ нм}$ , удельный объем пор -  $1,3 \text{ см}^3/\text{г}$ . Обе колонки были одинаковы

по подготовке и работали параллельно. Длина колонок была 1,8 м, внутренний диаметр – 2,0 мм, масса сорбента в колонке, набитой силохромом С-80 – 4,67 г, в колонке, набитой геотермальным кремнеземом, - 1,45 г. Анализируемые компоненты элюировались через колонки газом-носителем - гелием, расход гелия через каждую колонку был 0,2 мл/с. Температура экспериментов составляла 130<sup>0</sup> С. Для регистрации хроматографических пиков применялся пламенно-ионизационный детектор, расход водорода в детекторе был равен 0,5 мл/с, расход воздуха – 5,0 мл/с.

**Таблица 3** Сравнительное время удерживания разных веществ на колонках длиной 1,8 м и диаметром 2,0 мм, набитых кремнеземом, осажденным из гидротермального раствора, и силохромом С-80.

Вещество	Объем пробы, мкл	Время удерживания, t <sub>R</sub>	
		Силохром С-80	Геотермальным кремнезем
Изобутан	200,0	44 с	53,7 с
Гексан	0,1	1 мин 11 с	1 мин 30,2 с
Гептан	0,1	1 мин 43 с	2 мин 13 с
Бензол	0,1	1 мин 22,5 с	3 мин 22,3 с
Толуол	0,1	2 мин 26 с	6 мин 33,5 с
О-ксилол	0,1	4 мин 36,9 с	13 мин 08,7 с

В **таблице 3** приведены результаты экспериментов по получению хроматографических пиков изобутана и паров органических жидкостей: гексана, гептана, бензола, толуола, о-ксилола. Пары жидкостей получали при температуре испарителя 200<sup>0</sup> С. Как следует из таблицы, время удерживания t<sub>R</sub> каждой компоненты больше в колонке, набитой геотермальным кремнеземом. Последующий анализ смеси этих веществ также показал большее время удерживания компонент для колонки с кремнеземом, полученным из гидротермального раствора, что указывало на его лучшую адсорбционную активность в сравнении с силохромом С-80.

Выполнены эксперименты по изучению влияния малых добавок кремнезема в цемент на прочность бетонного изделия, изготовленного на основе цемента [7]. Кремнезем добавляли в портланд-цемент алитового типа. Испытания проводили по методу ЦНИПС-2. В соответствии с методом из 200 г цемента приготавливали тесто нормальной густоты. Его укладывали со штыкованием в две металлические формы,

каждая из которых имеет по 6 ячеек для изготовления кубиков размером 20x20x20 мм. Каждый кубик штыковали 10 раз, после чего формы помещали на встряхивающийся столик, встряхивали 25 раз и закрывали привинчивающимися крышками. Затем форму ставили в ванну с гидравлическим затвором при температуре  $20 \pm 2^{\circ}$  С. Образцы подвергали сжатию на прессе для определения предела прочности бетона в 7 и 28 дневном возрасте.

Эксперименты показали, что добавление в цемент кремнезема, осажденного из гидротермального раствора, приводит к повышению прочности бетона. Предложен способ утилизации кремнезема, осажденного с добавлением извести, для повышения прочности бетона. Осаждение проводится после старения раствора и завершения полимеризации и образования коллоидных частиц кремнезема, расход СаО должен находиться в пределах 100-1000 мг/кг. Весовую долю кремнезема по отношению к цементу необходимо выдерживать в пределах от 1 до 6-7 %, водоцементное отношение - от 0,25 до 0,38. Другой режим заключается в использовании кремнезема, осажденного вымораживанием диспергированного гидротермального раствора. В этом случае количество кремнезема, добавленного в цемент, не должно превышать 5 вес. %.

С использованием кремнезема, осажденного вымораживанием, были изготовлены автоклавным способом образцы жидкого натриевого стекла с подводом тепла от отработанного гидротермального теплоносителя [8]. Аморфная структура и большая удельная поверхность кремнезема обеспечили его быстрое и однородное растворение и ускорение реакции с образованием силиката натрия, что сокращало длительность процесса и затраты энергии на его проведение. Достигнуты различные технические характеристики стекла (плотность, концентрации соединений, силикатный модуль до 4,0), удовлетворяющие нормам стекла высоких категорий качества. Достаточно низкое содержание кальция, железа и алюминия в исходном кремнеземе обеспечило необходимые низкие содержания этих примесей в конечном продукте.

На основе результатов экспериментов разработана схема осаждения коллоидного и мономерного кремнезема при температуре от 20 до 140–160°C из гидротермального раствора с получением кремнеземсодержащего материала, утилизируемого в промышленности. Схема включает следующие стадии: (1) полимеризация мономерного кремнезема с образованием коллоидных частиц; (2) добавление осадителя (коагулянтов, флокулянтов, первичных коллоидных частиц) в

определенный момент полимеризации для формирования микроструктуры из комплексов частиц кремнезема без осаждения кремнезема из раствора; (3) ввод осадителя или смеси осадителей (коагулянтов, флокулянтов, рециркуляция в раствор шлама с полимеризованным кремнеземом для коагуляции и осаждения кремнезема); (4) регулирование pH раствора добавлением реагентов на стадии коагуляции и осаждения кремнезема для контроля кинетики процесса и содержания Ca, Mg, Al, Fe в осажденном материале; (5) отделение хлопьев осажденного материала и осветление раствора; (6) обезвоживание и сушка осажденного материала. Дисперсность осажденного материала регулируется температурой раствора в процессе полимеризации кремнезема, а также составом, количеством и временем добавления осадителя(ей) во время полимеризации и при осаждении.

Повышение эффективности использования гидротермального теплоносителя определяется суммой факторов, включающей [2]: 1). устранение простоев геотермальных электростанций, необходимых для удаления твердых отложений кремнезема из трубопроводов и теплооборудования, а также расходов на бурение новых скважин обратной закачки; 2). снижение температуры реинжекции и получение дополнительной электрической и тепловой энергии в бинарных энергоблоках с низкокипящим органическим рабочим телом; 3). получение аморфного кремнеземсодержащего материала, утилизируемого в различных отраслях промышленности; 4). возможность извлечения более ценных химических веществ (соединения бора, лития, мышьяка и др.).

## **Выводы**

1. Эксперименты показали возможность утилизации кремнеземсодержащего материала, осажденного из гидротермального теплоносителя в следующих областях промышленности: 1. как минерального сырья для производства сорбента для очистки воды от нефтепродуктов; 2. как минерального сырья для производства сорбента для газовой хроматографии; 3. как добавки в портланд-цемент для повышения прочности бетона; 4. для производства жидкого стекла; 5. получения силикатов металлов.

2. Разработана принципиальная химико-технологическая схема осаждения кремнезема из потока жидкой фазы гидротермального теплоносителя комбинированная с производством электрической и тепловой энергии на ГеоТЭС. Обоснованы экономические критерии повышения эффективности использования

высокотемпературных гидротермальных теплоносителей за счет совокупности следующих факторов: 1. сокращение простоев ГеоЭС, ГеоТЭС и затрат на бурение новых реинжекционных скважин; 2. снижение температуры обратной закачки и получение дополнительной электрической и тепловой энергии в бинарных энергомодулях ГеоЭС, ГеоТЭС с низкоккипящим ОРТ; 3. получение добавочного минерального сырья в виде аморфного кремнезема, утилизируемого в промышленности; 4. извлечение ценных химических соединений (соединения Li, B, As и др.).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Чухров Ф.В.** Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955, 671 с.
2. **Потапов В.В.** Коллоидный кремнезем в гидротермальном растворе. Владивосток: Дальнаука, 2003, 216 с.
3. **Айлер Р.** Химия кремнезема. М: Мир, 1982, ч.1, 2, 1127 с.
4. **Потапов В.В., Карпов Г.А., Поваров К.О.** Способ осаждения кремнезема из гидротермального теплоносителя с одновременным добавлением извести и морской воды. Патент РФ, № 2219127, 2002.
5. **Каишура В.Н., Потапов В.В.** Способ электрохимической обработки гидротермального теплоносителя. Патент РФ, № 2185334, 2000.
6. **Потапов В.В., Каишура В.Н.** Способ извлечения аморфного кремнезема из гидротермального теплоносителя. Патент РФ, № 2186024, 2000.
7. **Потапов В.В.** Способ использования кремнезема, осажденного из гидротермального раствора, для повышения прочности бетона. Патент РФ, № 2243951, 2002.
8. **Каишура В.Н., Потапов В.В.** Способ использования геотермального кремнезема для изготовления натриевого жидкого стекла. Патент РФ, № 2186025, 2000.