

УДК 661.183.4: 541.18.048

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КРЕМНЕЗЕМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАСТВОРЕ

В.В. Потапов, О.В.Гусева

Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, e-mail:

Синтез коллоидной системы диоксида кремния (кремнезема) в гидротермальном растворе происходит в несколько этапов [1]. Первоначально кремнезем поступает в раствор вместе с другими соединениями в результате химического взаимодействия воды с алюмоси-

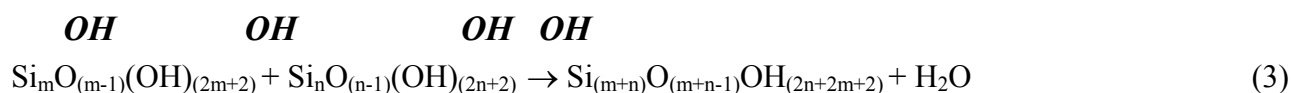
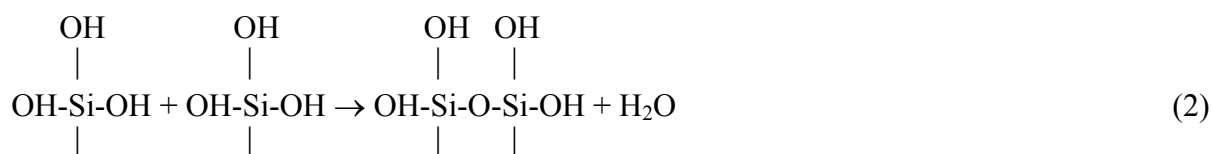
ликатными минералами пород гидротермальных месторождений на глубине в зонах тепловых аномалий при повышенных температуре (250-300⁰С и более) и давлении (4.0-10.0 МПа и выше). Гидротермальный раствор многокомпонентный, в нем в ионной и молекулярной форме содержатся соединения различных элементов. Концентрация кремния одна из наиболее высоких, так как он является основным породообразующим элементом.

При температуре 250-300⁰С кремний присутствует в растворе главным образом в виде отдельных молекул кремниевой кислоты H₄SiO₄. Общее содержание C_t кремнезема SiO₂ в воде при этих условиях можно оценить по растворимости кварца при 250-300⁰С: C_t = 500-700 мг/кг. При восходящей фильтрации в трещиновато-пористых породах или при движении в продуктивных скважинах геотермальных электростанций (ГеоТЭС, 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, величина C_e для чистой воды зависит от абсолютной температуры Т (К) следующим образом:

$$\log (C_e/60) = -0.1185 - 1.126 \cdot 10^3/T + 2.3305 \cdot 10^5/T^2 - 3.6784 \cdot 10^7/T^3, \quad (1)$$

При температуре 200⁰С растворимость C_e равна 940.8 мг/кг, при 150⁰С - C_e = 651.8 мг/кг, при 100⁰С - C_e = 405.3 мг/кг, при 25⁰С - C_e = 130.8 мг/кг.

Такое состояние мономерного кремнезема в водном растворе нестабильно. Пересыщение раствора S_m, равное разности (C_s-C_e) концентрации мономерного кремнезема C_s и растворимости C_e, является движущей силой процессов нуклеации и полимеризации молекул кремнекислоты с конденсацией силанольных групп, образованием силоксановых связей и частичной дегидратацией в следующих реакциях:



В результате нуклеации и полимеризации в растворе формируются частицы гидратированного кремнезема mSiO₂·nH₂O коллоидных размеров. Часть силанольных групп SiOH на поверхности частиц диссоциирует с отщеплением протона 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.

Коллоидный кремнезем неустойчив в потоке гидротермального раствора вблизи поверхности проводящего канала, что приводит к образованию отложений аморфного кремнезема в трещиновато-пористой среде пород и на внутренней поверхности теплооборудования и скважин ГеоЭС [1].

Существует проблема изучения физико-химических характеристик коллоидной системы кремнезема в гидротермальном растворе. Результаты исследования необходимы в коллоидной минералогии для совершенствования модели образования минералов гидротермальных систем [1], в том числе рудных, а также для разработки технологии извлечения кремнезема из гидротермального теплоносителя ГеоЭС с целью повышения эффективности использования геотермальных ресурсов.

Измерения скорости полимеризации проводились при температуре 20⁰С в пробах гидротермального раствора с различным общим содержанием кремнезема и различным показателем рН. Пробы раствора были отобраны с линии обратной закачки Верхне-Мутновской ГеоЭС и представляли собой смесь сепарата трех продуктивных скважин 048, 049, 055 месторождения.

Пробы раствора перед измерениями нагревались от температуры 20⁰С до 98⁰С и в течение 4-х часов находились в термостате при 96-98⁰С для деполимеризации и перехода избыточного количества коллоидного кремнезема в мономерный соответственно растворимости C_e аморфного кремнезема при повышенной температуре. После завершения деполимеризации концентрация мономерного кремнезема сравнивалась с растворимостью C_e . Затем раствор быстро в течение 1-2 мин охлаждался до температуры 20⁰С. Из раствора через определенное время после охлаждения отбирали аликвоты, в которых желтомолибдатным методом Айлера [2] определяли концентрацию мономерного кремнезема C_s .

Быстрое охлаждение до 20⁰С приводило к созданию в растворе пересыщения $S_m = (C_s - C_e)$ по мономерному кремнезему, так как растворимость при 20⁰С более чем в два раза ниже, чем при 96-98⁰С. В пересыщенном растворе развивалась реакция полимеризации, и концентрация мономерного кремнезема уменьшалась в зависимости от времени t_p , прошедшем после начала полимеризации. Результаты определения концентрации C_s мономерного кремнезема в зависимости от продолжительности полимеризации t_p , а также пересыщение S_m раствора и натуральный логарифм пересыщения $\ln S_m$ приведены в таблице 1.

Зависимость $\ln S_m$ от времени t_p имеет два участка: первый участок, где зависимость близка к линейной, и второй при $t_p > 6-10$ ч, где кривая $S_m(t_p)$ выполаживается. В общем слу-

чае скорость изменения функции S_m от времени подчиняется дифференциальному уравнению [2]:

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

Таблица 1. Зависимость концентрации мономерного кремнезема от продолжительности полимеризации в гидротермальном растворе при температуре 20⁰С, $C_t=411.25$ мг/кг, рН=8.47, $C_e=160.7$ мг/кг.

t_p , ч	C_s , мг/кг	$S_m=(C_s-C_e)$, мг/кг	$\ln S_m$
0.0	390.6	229.9	5.44
1.0	300.0	139.3	4.94
2.0	234.4	73.7	4.309
3.0	201.9	41.2	3.735
4.0	190.6	29.9	3.421
5.0	183.1	22.4	3.139
24.0	167.5	6.8	2.014
48.0	137.5	—	—

где k_p - константа скорости реакции полимеризации, зависящая от температуры, показателя рН, ионной силы раствора I_s , n_p - порядок реакции полимеризации. Согласно полученным экспериментальным данным оказалось, что порядок $n_p = 1.0$.

Решение дифференциального уравнения (4) при $n_p=1.0$ выражается в виде экспоненциальной функции:

$$S_m(t_p) = S_0 \cdot \exp(-t_p/\tau_p), \quad (5)$$

где τ_p - характерное время полимеризации, равно $\tau_p = 1/k_p$. Зависимость $\ln S_m$ от переменной t_p при $n_p = 1.0$ соответственно линейная:

$$\ln S_m(t_p) = \ln S_0 - t_p/\tau_p \quad (6)$$

По линейной аппроксимации экспериментальных значений 1-ого участка кривой $\ln S_m(t_p)$ были определены константы τ_p и k_p . При $C_e = 160.7$ мг/кг $\tau_p = 1.981$ ч = 118.86 мин = 7131 с, $k_p = 0.504$ ч⁻¹ = 0.00841 мин⁻¹ = 0.0001402 с⁻¹. Все экспериментальные кривые экспоненциального типа характеризовались одинаковой скоростью падения: значения τ_p в различных сериях измерений находились в пределах 1.95-2.22 ч.

Для расчета констант скорости реакции полимеризации и зависимости $S_m(t_p)$ при повышенной температуре была использована модель Б.А. Флеминга [3]. Согласно ей реакция полимеризации является реакцией первого порядка как относительно разности (C_s-C_x) , так и

относительно поверхностной концентрации C_{SiO} ионизованных гидроксильных групп SiO^- , то есть поверхностного заряда коллоидных частиц. Уравнение реакции имеет вид [3]:

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

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

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

а температурная зависимость подчиняется уравнению Аррениуса [3]:

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

где E_p - энергия активации реакции полимеризации, $E_p = 54836.6$ Дж/моль [3], R_g - универсальная газовая постоянная, $R_g = 8.31$ Дж/моль·К, $A_{DH} = 1.238$, $A_F = 1.0$ (моль /кг)^{0.5}.

Концентрация отрицательного заряда C_{SiO} на поверхности коллоидных частиц согласно термодинамической модели Флеминга подчиняется уравнению [3]:

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

где a_H - активность ионов водорода H^+ в основной массе раствора на большом расстоянии от поверхности коллоидных частиц кремнезема, при невысоких значениях ионной силы раствора a_H совпадает с концентрацией ионов H^+ ; K_0 - константа реакции ионизации поверхностных силанольных групп $SiOH \rightarrow SiO^- + H^+$, равная $(5.13 \pm 1.59) \cdot 10^{-8}$, n_{SH} - концентрация групп Si-OH на поверхности частиц, способных ионизоваться с отщеплением протона H^+ , $n_{SH} = (1.34 \pm 0.24)$ нм⁻²; C_B - константа в приближенном решении уравнения Пуассона-Больцмана для электрического потенциала ϕ в растворе, имеющем границу раздела с твердой фазой (приближение Дебая-Гюккеля для сферических частиц).

Согласно уравнению (9) отношение величин константы k_{f0} скорости реакции полимеризации при температуре $100^\circ C = 373.15$ К и при $20^\circ C = 293.15$ К будет $e^{4.83} = 125.21$. Однако при увеличении температуры от 20 до $100^\circ C$, согласно экспериментальным и расчетным данным работы [3], одновременно снижаются удельная поверхность A_s и удельный заряд C_{SiO} коллоидных частиц, так что произведение $A_s \cdot C_{SiO}$ падает в 8.408 раза. Общая константа k_p , равная $k_p = k_{f0} \cdot A_s \cdot C_{SiO}$, увеличивается при этом всего в 14.89 раза. Если экспериментальное значение константы k_p при $20^\circ C$, полученное нами, равно 0.485 ч⁻¹ и константы $\tau_p = 2.06$ ч = 123.6 мин, то значение k_p при $100^\circ C$ будет равно 7.221 ч⁻¹, а значение константы $\tau_p = 0.138$ ч = 8.3 мин. Расчеты по уравнениям (7-10) показали, что при $50^\circ C$ значение константы $\tau_p = 36.01$ мин, при $75^\circ C$ - $\tau_p = 20.91$ мин.

Таким образом, при температуре 100°C снижение пересыщения S_m гидротермального раствора по мономерному кремнезему SiO_2 в 2.718 раза произойдет за 8.3 мин, что при начальной концентрации C_s мономерного кремнезема C_s 700 мг/кг и растворимости C_e 400 мг/кг соответствует снижению C_s до 510.4 мг/кг. В течение 40 мин при 100°C пересыщение уменьшится в 123.8 раза, в течение 30 мин - в 37 раз, 20 мин - в 22.52 раза, 15 мин - в 6.09

раза до $C_s = 449.3$ мг/кг. Оптимальная продолжительность стадии старения сепарата при 100°C составляет 30-40 мин.

Характер зависимости S_m от переменной t_p и форма кривых $S_m(t_p)$ и $\ln S_m(t_p)$ значительно изменялись при подкислении водного раствора до $\text{pH} = 7.0-5.0$. Скорость полимеризации при $\text{pH} = 7.5$ была ниже, чем в растворе, который не подкислялся и имел $\text{pH} = 8.9-9.4$. При этом форма кривой $S_m(t_p)$ при $\text{pH} = 7.5$ осталась близка к той, что была при естественном показателе $\text{pH} = 8.9-9.4$: кривая $S_m(t_p)$ при $\text{pH} = 7.5$ была обращена выпуклостью вниз. Значения констант скорости реакции полимеризации были $\tau_p = 4.408$ ч, $k_p = 0.226$ ч $^{-1}$.

При $\text{pH}=7.0$ скорость полимеризации и производная dS_m/dt_p была существенно ниже, чем при естественном $\text{pH} = 8.9-9.4$ и при $\text{pH} = 7.5$. Значительное расхождение значений $S_m(t_p)$ при $\text{pH} = 7.0$ и $\text{pH} = 8.9$ наблюдалось уже при $t_p = 2.0$ и 2.5 ч. Форма кривой $S_m(t)$ при $\text{pH} = 7.0$ изменилась принципиально: кривая $S_m(t_p)$ при t_p от 0 до 6 ч обращена выпуклостью вверх. Это привело к тому, что порядок реакции полимеризации n_p уже не был равен 1.0, а зависимость $S_m(t_p)$ при $\text{pH} = 7.0$ не являлась экспоненциальной. При подкислении гидротермального раствора до $\text{pH} = 5.04$ наблюдалось сильное торможение и практически ингибирование полимеризации. Концентрация мономерного кремнезема C_s не снизилась в течение первых суток после начала реакции полимеризации, величина концентрации C_s незначительно колебалась около начального значения при $t_p = 0$.

В пробах гидротермального раствора скважин Мутновского месторождения, полимеризовавшегося при повышенной температуре $50-100^{\circ}\text{C}$, проведены эксперименты по фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС). Эксперименты показали, что монохроматический лазерный свет рассеивается в пробах раствора на частицах коллоидных размеров. При 20°C определено распределение коллоидных частиц кремнезема по размерам. Средний гидродинамический радиус R_h частиц находится в пределах от 7.2 до 19.0 нм, наиболее вероятный радиус R_{poly} - от 7.2 до 34.0 нм, коэффициент диффузии $D_b = (1.1-2.9) \cdot 10^{-7}$ см 2 /с.

Выводы

1. Установлено, что в гидротермальном растворе сепарата скважин Мутновского месторождения развивается реакция полимеризации мономерного кремнезема с образованием коллоидных частиц. При постоянном общем содержании кремнезема пере-
сыщение S_m по мономерному кремнезему убывает с течением времени t_p экспоненциально. Порядок n_p реакции полимеризации при естественном показателе рН = 8.0-9.4 равен 1.0, кон-
станта скорости реакции полимеризации при 20⁰С равна $k_p=0.485 \text{ ч}^{-1}$, $\tau_p = 1.98 - 2.06 \text{ ч}$, при 100⁰С $k_p= 7.221 \text{ ч}^{-1}$, $\tau_p = 0.138 \text{ ч} = 8.3 \text{ мин}$.

2. Подкисление раствора до рН = 7.0 приводит к сильному снижению скорости полимеризации и изменению зависимости $S_m(t_p)$. При снижении показателя рН до 5.0 наблюда-

лось ингибирование реакции полимеризации. Согласно модели Флеминга при температуре 100⁰С значение константы $\tau_p = 0.138 \text{ ч} = 8.3 \text{ мин}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потапов В.В. Электрохимическая обработка гидротермального теплоносителя перед обратной закачкой. Теплоэнергетика. 2002. № 1. С. 38-44.
2. Айлер Р. Химия кремнезема. М: Мир, 1982. Ч.1. 2. 1127 с.
3. 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. N. 1. P. 40-64.