

## КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КРЕМНЕЗЕМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАСТВОРЕ

В.В. Потапов (НИГТЦ ДВО РАН)

*Исследована кинетика полимеризации мономерного кремнезема в гидротермальном растворе. Экспериментально установлен порядок реакции полимеризации, определена константа скорости реакции при 20°C. С использованием математической модели Флеминга рассчитаны значения константы скорости при повышенных температурах 50–100°C. Найдена оптимальная продолжительность стадии старения сепарата Мутновской ГеоЭС.*

*Kinetics of monomeric silica polymerization in the hydrothermal solution was investigated. In experiments the order of polymerization reaction and reaction rate constant at the temperature of 20°C were determined. With the help of Fleming's mathematical model values of rate constant at the high temperature of 50–100°C were calculated. On the base of experimental results optimal duration of the ageing of separate of Mutnovsky Geothermal Electric Power Plant was determined.*

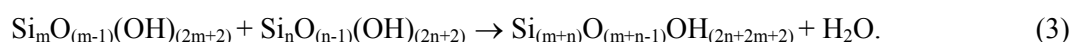
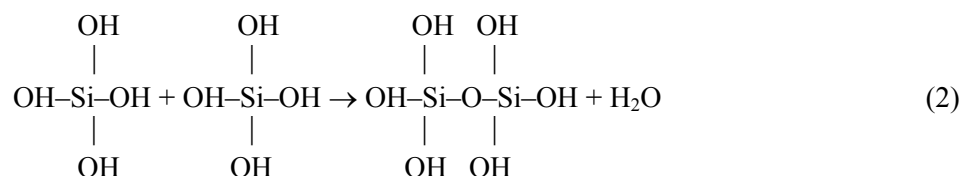
Синтез коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе происходит в несколько этапов [1]. Первоначально кремнезем поступает в раствор вместе с другими соединениями в результате химического взаимодействия воды с алюмосиликатными минералами пород гидротермальных месторождений на глубине, в зонах тепловых аномалий, при повышенной температуре (250–300°C и более) и давлении (4,0–10,0 МПа и выше). Гидротермальный раствор многокомпонентный, в нем в ионной и молекулярной форме присутствуют соединения Na, K, Si, Ca, Mg, Al, Fe, Cl, S, O, C, B, Li, As, Cu, Zn, Ag, Au и др. Концентрация кремния – одна из наиболее высоких, так как он является основным породообразующим элементом.

При температуре 250–300°C кремний присутствует в растворе главным образом в виде отдельных молекул кремниевой кислоты  $H_4SiO_4$ . Общее содержание  $C_t$  кремнезема  $SiO_2$  в воде при этих условиях можно оценить по растворимости кварца при 250–300°C:  $C_t = 500–700$  мг/кг. При движении в продуктивных скважинах геотермальных электростанций (ГеоЭС, ГеоТЭС) давление и температура раствора снижаются и раствор частично выпаривается. После выхода на поверхность общее содержание  $C_t$  кремнезема в воде достигает 700–1000 мг/кг и более. Вследствие этого водный раствор становится пересыщенным относительно растворимости аморфного кремнезема  $C_e$ . Согласно экспериментальным данным [2], величина  $C_e$  для чистой воды зависит от абсолютной температуры  $T$  (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 200°C растворимость  $C_e$  равна 940,8 мг/кг, при 150°C – 651,8 мг/кг, при 100°C – 405,3 мг/кг, при 25°C – 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 кремниевой кислоты с конденсацией силанольных групп, образованием силоксановых связей и частичной дегидратацией в следующих реакциях:



В результате нуклеации и полимеризации в растворе формируются частицы гидратированного кремнезема коллоидных размеров. Часть силанольных групп  $SiOH$  на поверхности частиц диссоциирует с отщеплением протона  $H^+$ , и поверхность частиц приобретает отрицательный

электрический заряд [3, 4]. Отрицательный поверхностный заряд препятствует коагуляции частиц за счет сил электростатического отталкивания и обеспечивает устойчивость коллоидного кремнезема в растворе.

Неустойчивость коллоидного кремнезема вблизи поверхности проводящего канала приводит к образованию отложений аморфного кремнезема из потока гидротермального раствора в трещиновато-пористой среде пород и на внутренней поверхности теплооборудования и скважин ГеоЭС, ГеоТЭС [1].

Существует проблема изучения физико-химических характеристик коллоидной системы кремнезема в гидротермальном растворе, в частности кинетики полимеризации мономерного кремнезема с образованием коллоидных частиц. Результаты исследования необходимы для разработки технологии извлечения кремнезема из гидротермального теплоносителя ГеоЭС [1].

Измерения скорости полимеризации проводились при температуре 20°C в пробах гидротермального раствора с различным общим содержанием кремнезема и различным показателем pH. 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 20°C до 98°C и в течение 4-х часов находились в термостате при 96–98°C 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 минут, охлаждался до температуры 20°C. Из раствора через определенное время после охлаждения отбирали аликвоты, в которых желтомолибдатным методом определяли концентрацию мономерного кремнезема  $C_s$ .

Быстрое охлаждение до 20°C приводило к созданию в растворе пересыщения  $S_m = (C_s - C_e)$  по мономерному кремнезему, так как растворимость при 20°C более чем в два раза ниже, чем при 96–98°C. В пересыщенном растворе развивалась реакция полимеризации, и концентрация мономерного кремнезема уменьшалась в зависимости от времени  $t_p$ , прошедшем после начала полимеризации.

В первой серии измерения были выполнены в пробе, в которой общее содержание  $C_t$  кремнезема  $SiO_2$  было понижено от 700 мг/кг до 411,25 мг/кг добавлением коагулянта – хлористого кальция  $CaCl_2$ . Коагулянт добавлялся в количестве 300 мг/кг при повышенной температуре 98°C после проведения деполимеризации в течение 4-х часов.

Обработка коагулянтom привела к осаждению всего коллоидного кремнезема, так что в растворе остался только мономерный кремнезем. В начальный момент времени при  $t_p$ , равно нулю, разница между общим содержанием кремнезема и концентрацией в мономерной форме была практически равна нулю. После добавления хлористого кальция показатель pH раствора понизился до 8,47. Результаты определения концентрации  $C_s$  мономерного кремнезема в зависимости от продолжительности полимеризации  $t_p$ , а также пересыщение  $S_m$  раствора и натуральный логарифм пересыщения  $lnS_m$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Зависимость концентрации мономерного кремнезема от продолжительности полимеризации в гидротермальном растворе ( $t = 20^\circ C$ ,  $C_t = 411,25$  мг/кг, pH = 8,47;  $C_e = 160,7$  мг/кг, н.о. – показатель не определялся)**

$t_p$ , ч	$C_s$ , мг/кг	$S_m = (C_s - C_e)$ , мг/кг	$lnS_m$
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	н.о.	н.о.

Снижение концентрации мономерного кремнезема  $C_s$  до значения 137,5 мг/кг при  $t_p = 48$  ч происходило уже не за счет продолжения реакции полимеризации, а за счет колебаний температуры раствора в лаборатории и изменения растворимости аморфного кремнезема.

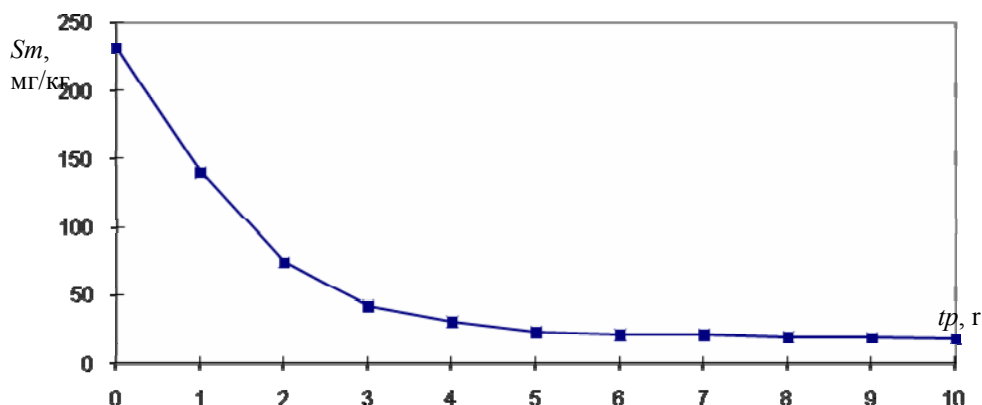


Рис. 1. Зависимость пересыщения гидротермального раствора по мономерному кремнезему  $S_m$  от продолжительности полимеризации  $t_p$  (ч) при температуре 20°C, pH = 8,37

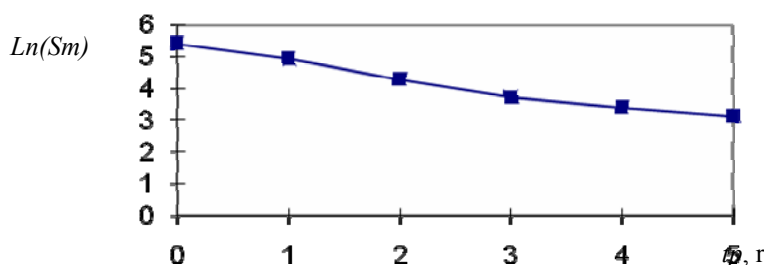


Рис. 2. Зависимость логарифма пересыщения  $\ln(S_m)$  по мономерному кремнезему от продолжительности полимеризации  $t_p$  при температуре 20°C, pH = 8,37

Зависимость  $\ln S_m$  от времени  $t_p$  имеет два участка: первый – где зависимость близка к линейной, и второй – при  $t_p > 6-10$  ч, где кривая  $S_m(t_p)$  выполаживается. При  $C_e = 140$  мг/кг первый участок находится в диапазоне  $t_p = 0-4$  ч, при  $C_e = 160$  мг/кг – в диапазоне  $t_p = 0-5$  ч. Протяженность линейного участка связана с выбором константы  $C_e$ , и его можно расширить, если, например, положить константу квазиравновесной концентрации  $C_e = 167,5$  мг/кг. На рис. 1 показана экспериментальная зависимость пересыщения  $S_m$  по мономерному кремнезему от продолжительности полимеризации  $t_p$ , полученная в первой серии измерений, при  $C_e = 160$  мг/кг; на рис. 2 показана зависимость логарифма пересыщения  $\ln S_m$ .

В общем случае функция  $S_m$  подчиняется дифференциальному уравнению [3]:

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

где  $k_p$  – константа скорости реакции полимеризации, зависящая от температуры, показателя pH, 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  $\tau_p$  – характерное время полимеризации, равное  $\tau_p = 1/k_p$ . Зависимость  $\ln S_m$  от переменной  $t_p$  была соответственно линейной:

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

По экспериментальным точкам первого участка кривой  $\ln S_m(t_p)$ , на котором выполняется линейная зависимость  $\ln S_m$  от переменной  $t_p$ , были определены константы  $\tau_p$  и  $k_p$ . При  $C_e = 140$  мг/кг константа  $\tau_p = 2,145$  ч = 128,7 мин = 7722 с, а  $k_p = 0,466$  ч<sup>-1</sup> = 0,00777 мин<sup>-1</sup> = 0,0001295 с<sup>-1</sup>. При  $C_e = 160,7$  мг/кг константа  $\tau_p = 1,981$  ч = 118,86 мин = 7131 с,  $k_p = 0,504$  ч<sup>-1</sup> = 0,00841 мин<sup>-1</sup> = 0,0001402 с<sup>-1</sup>. Константы  $\tau_p$  и  $k_p$  при  $C_e = 140$  мг/кг и 160,7 мг/кг отличаются на 8,27 %. Средние величины  $\tau_p = 2,06$  ч и  $k_p = 0,485$  ч<sup>-1</sup> отличаются от найденных для значений константы  $C_e$  (140 мг/кг и 160,7 мг/кг) на 4,1 %. Во второй серии измерений была измерена скорость полимеризации в пробе водного раствора гидротермального сепарата с линии обратной закачки Верхне-Мутновской ГеоЭС, имевшей общее содержание  $C_i$  кремнезема 475 мг/кг и более высокий показатель рН = 8,9, чем в первой серии. В третьей серии общее содержание кремнезема  $C_i$  было выше – 650,0 мг/кг. Перед измерениями пробы не обрабатывались коагулянтom и осаждение кремнезема не проводилось. В качестве квазиравновесной концентрации  $C_e$  для второй серии было выбрано значение  $C_e = 187,5$  мг/кг, для третьей серии  $C_e = 143,75$  мг/кг. Эти значения совпадают с концентрацией мономерного кремнезема  $C_s$ , измеренной через 20–24 ч после начала полимеризации.

Таблица 2

**Результаты измерения скорости полимеризации кремнезема в гидротермальном растворе при 20°C**  
**в пробах 2-й и 3-й серий (2-я серия:  $C_i = 475$  мг/кг, рН = 8,9,  $C_e = 187,5$  мг/кг;**  
**3-я серия:  $C_i = 650$  мг/кг, рН = 8,9,  $C_e = 143,75$  мг/кг; н.о. – показатель не определялся)**

$t_p$ , ч	2-я серия			3-я серия		
	$C_s$ , мг/кг	$S_m$ , мг/кг	$\ln S_m$	$C_s$ , мг/кг	$S_m$ , мг/кг	$\ln S_m$
0,0	456,25	268,75	5,593	456,25	312,5	5,744
0,5	412,5	225,0	5,416	412,5	268,75	5,593
1,0	393,75	206,25	5,329	365,6	221,85	5,402
2,0	303,12	115,6	4,750	271,9	128,15	4,583
2,5	293,75	106,25	4,665	256,25	112,5	4,7229
3,0	255,0	67,5	4,212	228,1	84,35	4,4349
3,5	246,9	59,4	4,084	228,1	84,35	4,4349
4,0	231,25	43,75	3,778	184,4	40,65	3,7049
4,5	223,75	36,25	3,590	175,0	31,25	3,4420
5,0	212,5	25,0	3,218	175,0	31,25	3,4420
5,5	212,5	25,0	3,218	165,6	21,85	3,0842
6,0	200,0	12,5	2,525	165,6	21,85	3,0842
20,0	187,5	н.о.	0,0	143,75	0	н.о.
24,0	187,5	0,0	н.о.	143,75	0	н.о.

Зависимость  $\ln S_m(t_p)$  во второй и третьей сериях была близка к линейной в интервале времени  $t_p$  от 0 до 6 ч. По экспериментальным точкам линейного участка зависимости  $\ln S_m(t_p)$  на основе уравнения (6) определяли константы  $\tau_p$  и  $k_p$  скорости реакции полимеризации: вторая серия –  $\tau_p = 1,955$  ч = 117,3 мин = 7038 с,  $k_p = 0,511$  ч<sup>-1</sup> = 0,008525 мин<sup>-1</sup> = 0,000142 с<sup>-1</sup>; третья серия –  $\tau_p = 2,25$  ч = 135 мин = 8100 с,  $k_p = 0,444$  ч<sup>-1</sup> = 0,007407 мин<sup>-1</sup> = 0,0001234 с<sup>-1</sup>.

На рис. 3 представлены для сравнения зависимости  $S_m(t_p)$ , полученные в трех различных сериях измерений. Все три кривые – экспоненциального типа и характеризуются одинаковой скоростью падения: значения  $\tau_p$  в различных сериях измерений находились в пределах 1,95–2,22 ч, среднее значение  $\tau_p = 1,98$ –2,06 ч. Кривые одинаковой формы и обращены выпуклостью вниз к оси абсцисс. Порядок реакции полимеризации  $n$  согласно линейной зависимости  $\ln S_m$  от переменной  $t_p$  был равен 1,0.

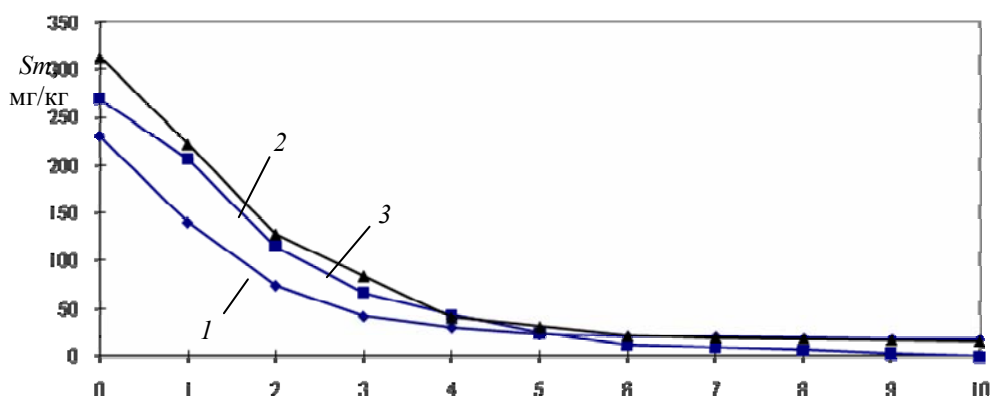


Рис. 3. Зависимость пересыщения  $S_m$  гидротермального раствора по мономерному кремнезему от продолжительности полимеризации  $t_p$  (ч) при  $20^\circ\text{C}$  в трех сериях измерений: 1 – 1-я серия,  $\text{pH} = 8,37$ ; 2 – 2-я серия,  $\text{pH} = 8,9$ ; 3 – 3-я серия,  $\text{pH} = 8,9$

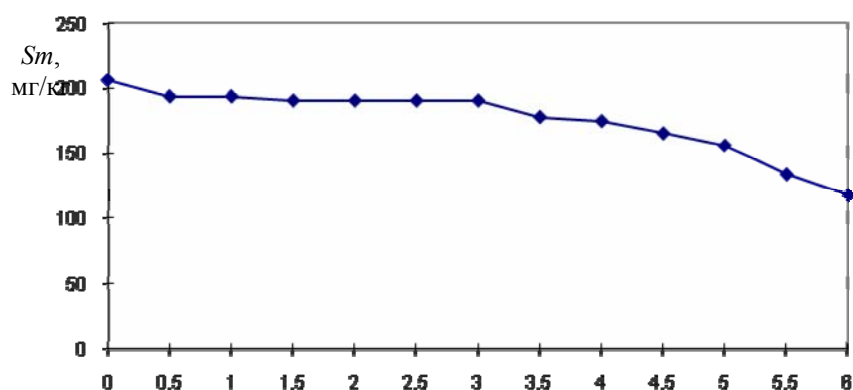


Рис. 4. Зависимость пересыщения  $S_m$  по мономерному кремнезему от продолжительности полимеризации  $t_p$  (ч) в гидротермальном растворе при температуре  $20^\circ\text{C}$  и  $\text{pH} = 7,0$

Для расчета констант скорости реакции полимеризации и зависимости  $S_m(t_p)$  при повышенной температуре была использована модель Б.А. Флеминга [5].

Существует несколько моделей процесса полимеризации в различных областях значений температуры и показателя  $\text{pH}$  раствора [6–11]. Обзор моделей полимеризации и работ, посвященных изучению влияния температуры, показателя  $\text{pH}$ , пересыщения и ионной силы раствора сделан в статье С.Х. Чана [12]. Б.А. Флеминг выполнил эксперименты при температуре  $25\text{--}50^\circ\text{C}$  и показателе  $\text{pH} = 4,10\text{--}8,01$  [5]. Его результаты можно распространить на интересующий нас диапазон температуры  $20\text{--}100^\circ\text{C}$  и показателя  $\text{pH} = 8,0\text{--}9,0$ .

Б.А. Флеминг предположил, что процесс характеризуется двумя основными областями протекания. В первой области начальная концентрация кремнекислоты превышает псевдоравновесную концентрацию  $C_x$ , а реакция полимеризации является реакцией первого порядка как относительно разности  $(C_s - C_x)$ , так и относительно поверхностной концентрации  $C_{sio}$  ионизованных гидроксильных групп  $\text{SiO}^-$ , то есть поверхностного заряда коллоидных частиц. Вторая область определяется условием  $C_s < C_x$ .

Уравнение реакции в первой области имеет вид [5]:

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

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 [5]:

$$\ln k_{f0} = 22,1 - E_p/R_g T \pm 2,0, \quad (9)$$

где  $E_p$  – энергия активации реакции полимеризации, равная 54 836,6 Дж/моль [5];  $R_g$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль · К;  $A_{DH} = 1,238$ ;  $A_F = 1,0$  (моль/кг)<sup>0,5</sup>.

Концентрация отрицательного заряда  $C_{sio}$  на поверхности коллоидных частиц согласно термодинамической модели Б.А. Флеминга подчиняется уравнению [5]:

$$\frac{a_H}{K_0} = \frac{(n_{SH} - C_{SIO})}{C_{SIO} \cdot (C_B \cdot C_{SIO} + (1 + C_B^2 \cdot C_{SIO}^2)^{0,5})^2}, \quad (10)$$

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  $H^+$ ,  $n_{SH} = (1,34 \pm 0,24) \text{ нм}^{-2}$ ;  $C_B$  – константа в приближенном решении уравнения Пуассона–Больцмана для электрического потенциала  $\varphi$  в растворе, имеющем границу раздела с твердой фазой (приближение Дебая–Гюккеля для сферических частиц) [5]:

$$\Delta\varphi = - \sum \frac{z_i \cdot n_i \cdot e \cdot N_A \cdot e^{-z_i e \varphi / k_B T}}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \quad (11)$$

$$\exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \varphi_0}{k_B \cdot T}\right) = \left[ \frac{z \cdot e \cdot R \cdot \sigma_s}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot k_B \cdot T \cdot (1 + \delta^{-1} \cdot R)} \right]^2, \quad (12)$$

$$\exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \varphi_0}{k_B \cdot T}\right) \approx [C_B \cdot \sigma_s + (1 + C_B^2 \cdot \sigma_s^2)^{0,5}]^2, \quad (13)$$

$$C_B = \frac{z \cdot e \cdot R}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot k_B \cdot T \cdot (1 + \delta^{-1} \cdot R)}, \quad (14)$$

где  $\Delta$  – оператор Лапласа;  $\varphi_0$  – электрический потенциал на поверхности частиц, равный  $R \cdot \sigma_s / \varepsilon_0 \cdot \varepsilon (1 + \delta^{-1} R)$ ;  $\sigma_s$  – плотность поверхностного заряда сферических частиц;  $e$  – элементарный заряд электрона, равный  $1,60 \cdot 10^{-19}$  Кл;  $z$  – зарядность иона;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная, равная  $8,854 \cdot 10^{-12}$  Кл<sup>2</sup>/м<sup>2</sup> · Н;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость раствора;  $\delta$  – константа, характеризующая толщину ионной атмосферы в растворе около заряженной сферической частицы и зависящая от ионной силы раствора и температуры:

$$\delta = \left[ \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot e^2 \cdot N_A \cdot I_s} \right]^{0,5}. \quad (15)$$

Параметр  $\delta$  при температуре  $T = 293$  К,  $I_s = 0,0141$  моль/кг,  $\varepsilon = 81$  равен 2,576 нм.

При  $A_{DH} = 1,238$ ,  $I_s = 0,0106$  моль/л, рН = 7,20,  $A_s = 4200$  см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup> и  $T = 25^\circ\text{C}$  величина  $k_p$ , полученная Б.А. Флемингом [5], была равна  $1,36 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} = 0,489 \text{ ч}^{-1}$ , что близко ко значению, полученному нами при  $20^\circ\text{C}$  ( $I_s = 0,0142$  моль/кг, рН = 8,9–9,4,  $A_s = 753,4$ – $1076,3$  см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>).

На основе уравнений (1), (4)–(10), (14), (15) выполнено моделирование реакции полимеризации мономерного кремнезема в гидротермальном растворе и получены расчетные зависимости  $S_m(t_p)$ ,  $k_p$ ,  $C_{SIO}$  при различных значениях температуры от 20 до  $100^\circ\text{C}$ . В табл. 3 представлены значения концентрации  $C_{SIO}$  ионизованных групп  $SiO^-$  на поверхности частиц кремнезема.

Таблица 3

**Концентрация  $C_{SiO}$  ( $\text{нм}^{-2}$ ) групп  $\text{SiO}^-$  на поверхности коллоидных частиц кремнезема  
в гидротермальном растворе ( $I_s = 14,18$  ммоль/кг,  $R = 10$  нм)**

$T, ^\circ\text{C}$	pH						
	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0
20	0,503	0,359	0,249	0,168	0,109	0,0662	0,0355
50	0,519	0,371	0,258	0,174	0,113	0,0682	0,0363
100	0,544	0,390	0,272	0,184	0,118	0,0711	0,0374

Согласно уравнению (9) отношение величин константы  $k_{p0}$  скорости реакции полимеризации при температуре  $100^\circ\text{C} = 373,15$  К и при  $20^\circ\text{C} = 293,15$  К будет равно 125,21. Однако при увеличении температуры от 20 до  $100^\circ\text{C}$  согласно экспериментальным и расчетным данным работы [5] 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  $k_p = k_{p0} \cdot A_s \cdot C_{SiO}$ , увеличивается при этом всего в 14,89 раза. Если экспериментальное значение константы  $k_p$  при  $20^\circ\text{C}$ , полученное нами, равно  $0,485 \text{ ч}^{-1}$  и значение константы  $\tau_p = 2,06 \text{ ч} = 123,6$  мин, то значение  $k_p$  при  $100^\circ\text{C}$  будет равно  $7,221 \text{ ч}^{-1}$ , а значение константы  $\tau_p = 0,138 \text{ ч} = 8,3$  мин. Расчеты по уравнениям (14), (15) показали, что при  $50^\circ\text{C}$  значение константы  $\tau_p = 36,01$  мин, при  $75^\circ\text{C}$   $\tau_p = 20,91$  мин.

Таким образом, при температуре  $100^\circ\text{C}$  снижение пересыщения  $S_m$  гидротермального раствора по мономерному кремнезему  $\text{SiO}_2$  в 2,718 раза произойдет за 8,3 мин, что при начальной концентрации  $C_s$  мономерного кремнезема (700 мг/кг) и растворимости  $C_e$  (400 мг/кг) соответствует снижению  $C_s$  до 510,4 мг/кг. В течение 40 мин при  $100^\circ\text{C}$  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.

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 pH = 7,0–5,0. Были выполнены измерения скорости полимеризации мономерного кремнезема при температуре  $20^\circ\text{C}$  в пробах сепарата Верхне-Мутновской ГеоЭС, которые предварительно подкислялись раствором соляной кислоты HCl. После подкисления при  $20^\circ\text{C}$  гидротермальный раствор помещался в термостат и находился при температуре 96–98° в течение 4 ч для деполимеризации. После этого раствор быстро охлаждался до  $20^\circ\text{C}$ , после чего проводились измерения концентрации мономерного кремнезема.

В табл. 4 представлены экспериментальные данные по скорости полимеризации при pH = 7,0 и 7,5. До подкисления показатель pH гидротермального раствора был 9,22.

Таблица 4

**Результаты измерения скорости полимеризации кремнезема в гидротермальном растворе при  $20^\circ\text{C}$  после подкисления при пониженном pH, н.о. – показатель не определялся**

$t_p, \text{ч}$	pH = 7,5, $C_t = 725,0$ мг/кг			pH = 7,0, $C_t = 725,0$ мг/кг		
	$C_s, \text{мг/кг}$	$S_m, \text{мг/кг}$	$\ln S_m$	$C_s, \text{мг/кг}$	$S_m, \text{мг/кг}$	$\ln S_m$
0,0	406,25	243,75	5,496	393,75	206,25	5,329
0,5	393,75	231,25	5,443	381,25	193,75	5,266
1,0	375,0	212,5	5,358	381,25	193,75	5,266
1,5	368,75	206,25	5,329	378,12	190,6	5,250
2,0	350,0	187,5	5,233	378,12	190,6	5,250
2,5	312,5	150,0	5,010	378,12	190,6	5,250
3,0	290,6	128,1	4,852	365,6	178,1	5,182
3,5	281,25	118,75	4,777	362,5	175,0	5,164
4,0	278,1	115,6	4,750	353,1	165,6	5,109
4,5	256,2	93,7	4,540	343,75	156,25	5,051
5,0	253,1	90,6	4,506	343,75	156,25	5,051
5,5	234,4	71,9	4,275	321,87	134,4	4,900
6,0	225,0	62,5	4,135	306,25	118,75	4,777
20,0	175,0	12,5	4,525	204,4	16,9	2,827
24,0	162,5	0	н.о.	187,5	0	н.о.

Скорость полимеризации при pH = 7,5 была ниже, чем в растворе, который не подкислялся и имел pH = 8,9–9,4. При этом форма кривой  $S_m(t_p)$  при pH = 7,5 осталась близка к той, что была при естественном показателе pH = 8,9–9,4: кривая  $S_m(t_p)$  при pH = 7,5 была обращена выпуклостью вниз. Зависимость логарифма пересыщения  $\ln S_m$  от продолжительности полимеризации  $t_p$  при pH

= 7,5 была близка к линейной, что указывало на экспоненциальный характер зависимости  $S_m(t_p)$ . При значении константы  $C_e = 162,5$  мг/кг значения констант скорости реакции полимеризации были  $\tau_p = 4,408$  ч,  $k_p = 0,226$  ч<sup>-1</sup>. При  $C_e = 187,5$  мг/кг константы скорости реакции имели значения  $\tau_p = 3,405$  ч,  $k_p = 0,293$  ч<sup>-1</sup>.

При рН = 7,0 скорость полимеризации и производная  $dS_m/dt_p$  были существенно ниже, чем при естественном рН = 8,9–9,4 и при рН = 7,5. Значительное расхождение значений  $S_m(t_p)$  при рН = 7,0 и рН = 8,9 наблюдалось уже при  $t_p = 2,0$  и  $2,5$  ч. Форма кривой  $S_m(t)$  при рН = 7,0 изменилась принципиально (рис. 4): кривая  $S_m(t_p)$  при  $t_p$  от 0 до 6 ч обращена выпуклостью вверх. Это привело к тому, что порядок реакции полимеризации  $n$  уже не был равен единице, а зависимость  $S_m(t_p)$  при рН = 7,0 не являлась экспоненциальной.

При подкислении гидротермального раствора до рН = 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  $t_p = 0$ . Зависимость концентрации  $C_s$  была следующей:  $t_p = 0$  ч –  $C_s = 412,5$  мг/кг,  $t_p = 0,5$  ч –  $C_s = 393,75$  мг/кг,  $t_p = 1,0$  ч –  $C_s = 412,5$  мг/кг,  $t_p = 2,0$  ч –  $C_s = 440,6$  мг/кг,  $t_p = 4,0$  ч –  $C_s = 384,4$  мг/кг,  $t_p = 24,0$  ч –  $C_s = 384,4$  мг/кг,  $t_p = 5$  суток –  $C_s = 316,75$  мг/кг,  $t_p = 6$  суток –  $C_s = 316,75$  мг/кг,  $t_p = 7$  суток –  $C_s = 312,5$  мг/кг,  $t_p = 18$  суток –  $C_s = 246,9$  мг/кг,  $t_p = 25$  суток –  $C_s = 143,75$  мг/кг.

В пробах гидротермального раствора скважин Мутновского месторождения, полимеризовавшегося при повышенной температуре 50–100°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<sup>2</sup>/с.

Ранее нами предложена принципиальная технологическая схема осаждения кремнезема из потока жидкой фазы гидротермального теплоносителя, которая может быть реализована в бинарных блоках ГеоЭС, ГеоТЭС [13]. Основные стадии этой схемы таковы:

- старение раствора и полимеризация мономерного кремнезема с образованием коллоидных частиц;
- добавление осадителя на стадии старения в определенный момент полимеризации для формирования микроструктуры комплексов частиц кремнезема без осаждения кремнезема из раствора;
- ввод осадителя (смеси осадителей) в раствор с полимеризованным кремнеземом для коагуляции, хлопьеобразования и осаждения кремнезема;
- регулирование показателя рН раствора (подкисление, подщелачивание) добавлением реагентов на стадии коагуляции и осаждения кремнезема для контроля за кинетикой коагуляции и хлопьеобразования и за содержанием Ca, Mg, Al, Fe в осажденном материале;
- отделение хлопьев осажденного материала и осветление раствора;
- обезвоживание и сушка осажденного материала.

Старение раствора является первой начальной стадией обработки по предложенной технологической схеме. Конечный размер коллоидных частиц кремнезема и, следовательно, физико-химические характеристики осажденного материала зависят от температуры, при которой проводится старение и полимеризация. От продолжительности этой стадии зависит объем танкеров, необходимый для того, чтобы обеспечить время пребывания раствора внутри танкера, достаточное для завершения полимеризации и образования размера коллоидных частиц. Результаты, полученные нами при изучении полимеризации, показали, что оптимальная продолжительность стадии старения сепарата скважин Мутновского месторождения при 100°C составляет 30–40 мин.

## 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 пересыщение  $S_m$  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; константа скорости реакции полимеризации при 20°C равна  $k_p = 0,485$  ч<sup>-1</sup>;  $\tau_p = 1,98 – 2,06$  ч. Расчеты на основе математической



модели Б.А. Флеминга показали, что при 100°C  $k_p = 7,221 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\tau_p = 0,138 \text{ ч} = 8,3 \text{ мин}$ .

2. Подкисление раствора до pH = 7,0 приводит к снижению констант скорости полимеризации и изменению зависимости  $S_m(t_p)$ . При снижении показателя pH до 5,0 наблюдается ингибирование реакции полимеризации.

### Литература

1. *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.
2. *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.
3. *Айлер Р.* Химия кремнезема. Ч. 1, 2. – М.: Мир, 1982. – 1127 с.
4. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1964. – 575 с.
5. *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.
6. *Alexander G.B.* The polymerisation of monosilicic acid. *J. Phys. Chem.* – 1954. – N. 76. – P. 2094–2096.
7. *Goto K.* Effect of pH on polymerization of silicic acid. *J. Phys. Chem.* – 1956. – N. 60. – P. 1007–1018.
8. *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. – N. 71(3). – P. 533–559.
9. *Iler R.K.* Polymerization of polysilicic acid derived from 3.3 ratio sodium silicate. *J. Phys. Chem.* – 1953. – N. 57. – P. 604–607.
10. *Makrides A.C., Turner M., Slaughter J.* Condensation of silica from supersaturated silicic acid solutions. *J. Coll. and Int. Sci.* – 1980. – N. 73(2). – P. 345–367.
11. *Weres O., Yee A., Tsao L.* Kinetics of silica polymerization. *J. Coll. and Int. Sci.* – 1981. – V. 84. – N. 2. – P. 379–402.
12. *Wirth G.S., Gieske J.M.* The initial kinetics of the dissolution of vitreous silica in aqueous media. *J. Coll. and Int. Sci.* – 1979. – N. 68. – P. 492–500.
13. *Chan S.H.* A review on solubility and polymerization of silica. *Geothermics.* – 1989. – V. 18. – N 1–2. – P. 49–56.
14. *Потапов В.В., Подвербный В.М., Поваров К.О.* Химическая обработка и комплексное использование гидротермального теплоносителя // Теплоэнергетика. – 2003. – № 1. – С. 28–36.