

УДК 553.7

БАРОМЕМБРАННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

**В.В. Потапов, В.А. Горбач (НИГТЦ ДВО РАН),
В.Н. Кашира, Г.М. Мин (КамчатГТУ),
А.О. Садовникова, Е.В. Шунина (НИГТЦ ДВО РАН)**

Выполнены эксперименты по использованию мембранных процессов для концентрирования природных гидротермальных процессов. Изучены возможности микрофльтрации, ультрафльтрации и обратного осмоса. Получены образцы водных золь кремнезема. Исследованы их физико-химические характеристики.

The experiments on membrane concentration of hydrothermal solutions were carried out. Different membrane processes were used: microfiltration, ultrafiltration and reverse osmosis. The samples of water silica sols were obtained. Physical and chemical characteristics of silica sols were investigated.

Поиск новых источников кремнезема обусловлен ростом потребления аморфных кремнезёмов современной промышленностью, в том числе в высокотехнологичных отраслях, связанных с производством наноструктурных материалов.

Гидротермальные растворы представляют собой нетрадиционный источник минерального сырья, в том числе аморфных кремнезёмов [1, 2]. В ряде работ показана возможность выделения из гидротермальных растворов промышленных количеств кремнезёмсодержащего материала с различными физико-химическими характеристиками. Выделение может проводиться с вводом коагулянтов, флокулянтов, электрохимической коагуляцией и другими методами [1, 2]. Существует подход к выделению полезных компонентов гидротермальных растворов на основе их баромембранного концентрирования. Одним из продуктов баромембранного концентрирования являются стабильные монодисперсные водные золи кремнезема.

Экономическая целесообразность проектов выделения кремнезема из гидротермальных растворов обусловлена комплексным использованием этих растворов в энергоминеральном производстве. Очистка раствора от коллоидного кремнезема должна дать дополнительное количество электрической и тепловой энергии за счет снижения температуры обратной закачки раствора и одновременно с этим – минерального сырья в виде аморфного кремнезема. В России есть крупные запасы высокотемпературных гидротермальных ресурсов. Суммарный энергетический потенциал одного Мутновского месторождения (южная часть Камчатки) составляет 300 МВт. При использовании этого потенциала расход отсепарированного водного теплоносителя Мутновских ГеоЭС составит около 300 л/с со средним содержанием кремнезема 700 мг/л. При степени извлечения 45–60% выход составит около 3–5 тыс. т аморфного кремнезема в год.

Кремнезем поступает в природный раствор в виде молекул ортокремниевой кислоты (ОКК) в результате его химического взаимодействия с алюмосиликатными минералами пород в недрах гидротермальных месторождений. При подъеме раствора на поверхность по продуктивным скважинам и снижения температуры раствор становится пересыщенным и в нем проходят поликонденсация и нуклеация молекул ОКК, приводящие к формированию сферических наночастиц кремнезема с радиусами 5–40 нм.

Для развития технологии баромембранного концентрирования кремнезема необходима разработка следующих основных стадий: нуклеации и поликонденсации ОКК, фильтрования золя в мембранных устройствах и очистки золя от электролитов, стабилизации золя (ввод стабилизирующих добавок). В данной статье рассмотрены результаты экспериментов, позволяющие определить параметры основных стадий технологии баромембранного концентрирования.

Эксперименты по получению концентрированных водных гидрозолей кремнезема проведены с сепаратором скважин Мутновских геотермальных электрических станций (ГеоЭС). Диапазон значений pH исходного сепарата составляет 8,0–9,4, концентрации кремнезема $C_1 = 500\text{--}1000$ мг/кг, температура раствора меняется от 20 до 90°C. Средний радиус наночастиц кремнезема составлял 5–12 нм. Характерные концентрации основных компонентов исходного раствора сепарата имеют следующие значения (мг/л): $\text{Na}^+ - 282$, $\text{K}^+ - 48,1$, $\text{Li}^+ - 1,5$, $\text{Ca}^{2+} - 2,8$, $\text{Mg}^{2+} - 4,7$, $\text{Fe}^{2+, 3+} - < 0,1$, $\text{Al}^{3+} - < 0,1$, $\text{Cl}^- - 251,8$, $\text{SO}_4^{2-} - 220,9$, $\text{HCO}_3^- - 45,2$, $\text{CO}_3^{2-} - 61,8$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 91,8$, $\text{SiO}_2_{\text{общ}} - 780$, $\text{SiO}_2_{\text{раств}} - 200$.

Установка для мембранного концентрирования гидротермального раствора включала патрон (патроны) с мембранными фильтрами, насос, расходомеры, манометры, запорную и регулируемую арматуру, емкости исходного раствора, концентрата и фильтрата. В экспериментах были изучены возможности использования для концентрирования гидротермальных растворов основных мембранных процессов: микрофильтрации (МФ), ультрафильтрации (УФ), нанофильтрации (НФ) и обратного осмоса (ОО).

В табл. 1, 2 указаны параметры мембранных процессов: d_p – диаметры пор мембранного слоя; D_{MS} – объемная плотность упаковки мембранной поверхности в фильтрах; G – проницаемость мембранного слоя; φ_{cs} , φ_{TDS} – селективность мембранного слоя по коллоидному кремнезему и ионам растворенных солей; ΔP – перепад давления на мембранном слое (трансмембранное давление); E_{SM} , E_{SV} – расход электрической энергии на концентрирование кремнезема на единицу массы SiO_2 в водном золе и на единицу объема золя; K_C – степень концентрирования, равная отношению общего содержания кремнезема в концентрированном золе и исходном гидротермальном растворе. Суммарный расход электрической энергии A (кВт · ч) оценивали по перепаду давления ΔP на мембранном слое и объему фильтрата V_f , прошедшего через мембранный слой:

$$A = \Delta P \cdot V_f \quad (1)$$

Таблица 1

Параметры мембранных процессов, применяемых для выделения кремнезема из гидротермального раствора (температура равна 20°C)

Тип мембранного процесса	d_p , мкм	ΔP , МПа	D_{MS} , м ² /м ³	$G \cdot 10^{-3}$, м ³ /м ² · ч	φ_{cs}	φ_{TDS}
МФ	0,1–0,3	0,078	154,0	115,0–51,0	0,6–0,89	0,0
УФ	0,01–0,001	0,18–0,22	20 000–30 000	1,35–1,53	1,0	0,0715
НФ	0,0006–0,008	0,30	425,0	31,74–3,03	1,0	0,79–0,88
ОО	0,001–0,0001	0,45–0,55	425,0	11,6–1,0	1,0	0,83–0,94

Таблица 2

Удельный расход электрической энергии на получение водных золь кремнезема мембранным концентрированием для различных мембранных процессов

Тип мембранного процесса	K_C	E_{SM} , кВт · ч/кг	E_{SV} , кВт · ч/л
МФ	6,8	0,098	0,0005
	17,25	0,426	0,0055
УФ	110,0	0,252	0,0208
	60,0	0,511	0,0132
НФ	20,8	0,560	0,00875
	35,82	0,521	0,0140

Удельные расходы электрической энергии E_{SM} (кВт · ч/кг) и E_{SV} (кВт · ч/л) находили делением суммарного расхода A на массу кремнезема m_s в полученном золе или на объем золя V_s :

$$E_{SM} = A/m_s, \quad (2)$$

$$E_{SV} = A/V_s. \quad (3)$$

Расход водного раствора Q_f (м³/с) через мембранный слой (расход фильтрата) и проницаемость мембраны G при данном перепаде давления ΔP связаны соотношением

$$G = Q_{GW}/S_m, \quad (4)$$

где S_m – общая поверхность слоя мембраны в картридже, м².

В экспериментах использовали различные конструкции мембранных фильтров. Микрофильтрационные мембраны трубчатого типа имели мембранный слой, нанесенный на внешнюю поверхность керамических трубок. Ультрафильтрационные мембраны были изготовлены в виде капилляров. Пучок капилляров имел U-образный профиль. Концентрируемую среду подавали внутрь капилляров. Обратноосмотические и нанофильтрационные мембраны имели рулонную спиральную укладку мембранного слоя. Концентрируемая среда совершала движение вдоль оси фильтра-патрона. Фильтрат по спиральной траектории направлялся в радиальном направлении в осевой дренажный канал.

При использовании микрофильтрационных мембран содержание SiO₂ в концентратах достигало 3,0–5,5 г/л, в экспериментах с обратноосмотическими мембранами – 27,0 г/л, нанофильтрационными мембранами – 45,0 г/л. Наибольшая степень концентрирования стабильных водных зольей получена на ультрафильтрационных мембранах. Содержание SiO₂ при использовании ультрафильтрационных мембран было доведено до 82,5 г/л, и это не является пределом.

Эксперименты с микрофильтрационными мембранами проводили с одновременным вводом катионов-коагулянтов Al³⁺ для укрупнения наночастиц кремнезема. Без ввода коагулянта селективность мембранного слоя по наночастицам кремнезема оставалась низкой.

Доля извлечения кремнезема φ_s в фильтрате характеризует селективность по общему кремнезему и рассчитывается следующим образом:

$$\varphi_s = (C_t^o - C_t^f)/C_t^o, \quad (5)$$

где C_t^o , C_t^f – общее содержание кремнезема в исходном растворе и фильтрате.

Доля извлеченного коллоидного кремнезема в фильтрате φ_{cs} , характеризует селективность мембраны по наночастицам кремнезема и рассчитывается по уравнению

$$\varphi_{cs} = (C_{col}^o - C_{col}^f)/C_{col}^o, \quad (6)$$

где C_{col}^o , C_{col}^f – концентрация коллоидного кремнезема соответственно в исходном растворе и фильтрате.

В экспериментах с микрофильтрационными мембранами φ_s при температуре 20°C селективность по коллоидному кремнезему была на уровне 0,20–0,97 при количествах введенных в раствор катионов Al³⁺ от 2 до 8 мг/кг. Селективность по кремнезему φ_s достигала значений 0,726.

Во время фильтрации с предварительным вводом коагулянтов производительность мембраны G уменьшалась, а селективность φ_{cs} увеличивалась в результате образования гелевого слоя на поверхности мембранных трубок. Изменение G и φ_{cs} в зависимости от концентрации введенных в раствор катионов Al³⁺ показано в табл. 3.

Таблица 3

Производительность и селективность мембраны в экспериментах с керамическими фильтрами

Al ³⁺ , мг/кг	G, м ³ /м ² · ч	φ_{cs}
2,0	0,515–0,274	0,22
4,0	0,515–0,210	0,19–0,21
6,0	0,198	0,22
	0,0845	0,45
	0,0661	0,62
	0,0598	0,74
	0,0517	0,84
8,0	0,115	0,68
	0,093	0,89

Водные золи кремнезема, полученные ультрафильтрационным мембранным концентрированием, имеют следующие физико-химические характеристики:

рН	8,5–9,2
Общее содержание SiO_2 , г/дм ³	4,0–82,5
Плотность золя ρ_s , г/дм ³	998–1053
Солесодержание TDS, мг/дм ³	873–1070
Средние радиусы наночастиц, нм	5–12
Коэффициенты диффузии наночастиц	$(4 - 2)10^{-11}$ м ² /с
Средний дзета-потенциал ξ поверхности наночастиц, мВ	–32,4 ... –42,5
Динамическая вязкость золя μ , Па · с (20°C)	$(1,00 - 1,15)10^{-3}$
Удельная электропроводность σ , мСм/см	1,065–1,361
Содержание SiO_2 в материале, осажденном из золя, массовая доля, %	99,72

Обратноосмотические мембраны имели кроме высокой селективности φ_{cs} по коллоидному кремнезему также значительную селективность φ_{ms} по растворенной ортокремниевой кислоте (ОКК), которая доходила до 0,7–0,9. Этот результат позволяет принципиально менять технологическую схему концентрирования, исключив стадию старения исходного гидротермального раствора, на которой происходят нуклеация ОКК и рост коллоидных частиц. Обратноосмотические мембраны позволяют концентрировать молекулы ОКК без предварительного перевода их в наночастицы кремнезема. Применение обратного осмоса обеспечивает более глубокую очистку водного теплоносителя ГеоЭС от кремнезема, что повышает эффективность использования энергетического потенциала теплоносителя. Селективность φ_{cs} по коллоидному кремнезему наночастиц мембран была близка к 1,0. Селективность по молекулам ОКК значительно ниже, чем у обратноосмотических. Недостатком обратноосмотического концентрирования, так же как и наночастиц мембран, является накопление солей в концентрируемой среде вследствие того, что этот тип мембран имеет высокую селективность по ионам растворенных солей: у обратноосмотических мембран $\varphi_{TDS} = 0,83–0,94$, у наночастиц мембран $\varphi_{TDS} = 0,79–0,88$.

Селективность φ_{TDS} по ионам растворенных солей ультрафильтрационных мембран низкая. Поэтому при росте содержания SiO_2 в концентрированных золях не происходит накопления электролитов. Это выгодно отличает ультрафильтрационные мембраны для решения задачи получения стабильных водных золей с самыми высокими содержаниями SiO_2 и низкой концентрацией примесей.

Размеры наночастиц золей приведены сразу после концентрирования. При достаточно высоких концентрациях кремнезема в золях наночастицы неустойчивы и агрегируют, образуя комплексы, размеры которых достигают 30–50 нм уже в первые часы после получения. Размеры агрегатов увеличиваются в течение первых суток при дальнейшем старении золей до 80–100 нм, в течение первых недель – до 500 нм, при этом происходит коагуляция золя либо гелеобразование. В золях, полученных обратноосмотическим концентрированием, агрегация наночастиц, коагуляция и гелеобразование происходят быстрее, чем в золях, полученных ультрафильтрационным концентрированием. Очевидно, что технологическая схема концентрирования должна предусматривать ввод стабилизаторов (длинноцепочных поверхностно-активных веществ и макромолекул высокомолекулярных соединений) для предотвращения коагуляции и гелеобразования независимо от типа мембранного процесса, применяемого для концентрирования. Ввод стабилизаторов следует осуществлять после завершения нуклеации и роста наночастиц кремнезема до фильтрования раствора в мембранных устройствах, поскольку агрегация наночастиц начинается в ходе концентрирования.

Нанодисперсный кремнезем может быть осажден из золя при помощи флокулянтов или другими методами. Результаты концентрации примесей в материале, который получен осаждением кремнезема из золя, приведены ниже.

Соединение	Массовая доля, %
SiO_2	99,72
TiO_2	0,00
Al_2O_3	0,173
FeO	0,00
Cr_2O_3	0,00
MgO	0,00
CaO	0,034
Na_2O	0,034
K_2O	0,069
MnO	0,00
NiO	0,00
ZnO	0,00
Сумма	100,0

Перед осаждением кремнезема золь подвергали Н-катионированию пропусканием через ионнообменную колонку для снижения в нем концентрации катионов металлов. Затем кремнезем осаждали, промывали осадок слабым раствором кислоты и сушили при температуре 120°C в течение 8 часов. Здесь приведены данные для образца, содержание примесей в котором – наименьшее из всех образцов, полученных на данный момент. Массовая доля (%) содержания SiO₂ в этом образце достигла 99,72, что не является пределом для разрабатываемой технологической схемы.

Содержание кремнезема в фильтрах после ультрафильтрации может быть понижено до значений, соответствующих растворимости аморфного кремнезема, т. е. коллоидная фаза в фильтрах будет полностью отсутствовать. При этом ионы металлов, присутствующие в исходном растворе, слабо задерживаются ультрафильтрационными мембранами и в значительном количестве переходят в фильтрат. Если направить фильтрат после ультрафильтрационных устройств на концентрирование обратным осмосом, то можно получить водные среды с высоким содержанием лития, рубидия, цезия и других полезных химических соединений, присутствующих в исходном растворе в ионной или молекулярной форме.

В табл. 4 представлены результаты экспериментов по обратноосмотическому концентрированию фильтрата, полученного в ультрафильтрационных устройствах после нескольких стадий фильтрования. Концентрация катиона Li⁺ на первой стадии концентрирования возросла от 1,5 до 7,44 мг/л, на второй стадии – до 27,78 мг/л. Селективность обратноосмотической мембраны по катионам лития φ_{Li} на первой стадии концентрирования была не менее 0,833, на второй стадии – не менее 0,802.

Таблица 4

Результаты концентрирования фильтратов, полученных в ультрафильтрационных устройствах методом обратного осмоса

Показатель	Исходная		Ф-1		Ф-2		К-1		К-2	
	мг/л	мгэкв/л	мг/л	мгэкв/л	мг/л	мгэкв/л	мг/л	мгэкв/л	мг/л	мгэкв/л
pH	8,12		7,88		8,06		8,53		н/опр	
Na ⁺	286,5	12,46	46,6	2,03	268,0	11,65	1657,8	72,08	4426,3	192,45
K ⁺	47,1	1,2	7,68	0,2	47,8	1,22	281	7,2	496	12,7
Li ⁺	1,5	0,22	0,26	0,04	1,47	0,21	7,44	1,07	27,78	4,0
Ca ²⁺	3,6	0,18	< 0,4		0,4	0,02	26,0	1,3	115,2	5,75
Mg ²⁺	1,2	0,1	< 0,2		0,7	0,06	7,6	0,63	< 0,2	
Fe ³⁺	н/обн		н/обн		н/обн		н/обн		н/обн	
Fe ²⁺	н/обн		н/обн		н/обн		н/обн		н/обн	
Al ³⁺	< 0,6		< 0,6		< 0,6		< 0,6		< 0,6	
K	338,7	14,16	54,54	2,27	318,37	13,16	1979,8	82,28	5065,3	214,9
Cl ⁻	251,8	7,1	49,6	1,4	391,8	11,3	1397,1	39,4	3368,7	95,0
SO ₄ ²⁻	201,7	4,2	6,7	0,14	38,4	0,8	1585,0	33,0	8261,2	172,0
HCO ₃ ⁻	146,4	2,4	48,8	0,8	128,1	2,1	759,7	12,45	н/опр	
CO ₃ ²⁻	0,0		0,0		0,0		29,4	0,98	н/опр	
A	599,9	13,7		2,34	558,3	14,2	3771,2	85,83	11 629,9	267,0
H ₃ BO ₃	104,6		84,6		100,1		104,6		н/опр	
SiO ₂ ^{раств}	127,5		16,9		46,3		165		210	
SiO ₂ ^{об}	127,5		46,9		39,7		1321,9		3296,9	

Примечание. Символ К – сумма по катионам, А – сумма по анионам, н/обн – не обнаружено.

С учетом полученных экспериментальных данных основными стадиями производства концентрированных водных золь по предлагаемой технологической схеме являются:

- 1) старение исходного гидротермального раствора при определенном температурном режиме, нуклеация и поликонденсация ОКК, рост наночастиц кремнезема;
- 2) ввод стабилизатора для предотвращения агрегации наночастиц;
- 3) мембранное концентрирование раствора, проводимое в несколько стадий (2–3 стадии);
- 4) удаление ионов (ионы Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe^{2+,3+}, Al³⁺, SO₄²⁻, Cl⁻) из полученного золя методом ионного обмена (ионнообменные колонны, фильтры) для повышения химической чистоты золя и его стабилизации;

5) концентрирование фильтратов после ультрафильтрационных устройств методом обратного осмоса для получения водных сред с повышенными содержаниями лития, рубидия, цезия, других металлов и полезных химических соединений.

Технологическая схема концентрирования нанодисперсного кремнезема предполагает проведение периодических обратных промывок фильтрационных устройств. Проведение промывок уменьшает скорость снижения производительности мембран и повышает срок их использования.

Производство зольей мембранным концентрированием гидротермальных растворов характеризуется низкими затратами химических реагентов по сравнению с традиционными производствами зольей. Например, производство зольей на основе водных растворов жидкого стекла требует расхода силиката натрия, катионита для очистки исходного водного раствора от натрия, а также затрат электрической энергии на мембранное концентрирование. Предлагаемая нами технология исключает расход жидкого стекла и высокий расход Н-катионита.

Стоимость водных зольей в зависимости от их физико-химических характеристик достигает \$ 1000–4000 за тонну. Стоимость единицы массы кремнезема в нанодисперсном состоянии в водном золе в среднем выше, чем порошков кремнезема.

Водный золь кремнезема может быть использован для производства материалов с регулируемой структурой и заданными свойствами. На основе золь-гель метода производится большое количество катализаторов и адсорбентов, цеолитов, стекол, термо- и звукоизоляционных покрытий, пористых материалов, керамики, композиционных и лакокрасочных материалов, буровых растворов и т. д. [3–7]. Золь-гель технология позволяет проводить процесс в оптимальных условиях с точки зрения эффективности управления свойствами конечного продукта, энергетических затрат и производительности процесса. Превращение зольей в гели – основа новейших нанотехнологий получения световодов, керамических ультрафильтрационных мембран, оптических и антикоррозионных покрытий, фотоматериалов, волокон, световодов, высокодисперсных абразивов и других материалов. Благодаря связующим свойствам коллоидный кремнезем с успехом используется в качестве неорганического связующего в материалах с различными наполнителями: неорганическими порошками, волокнами, полимерами, металлами и т. д. Характерная особенность таких материалов – их прочность и жаростойкость. Примером может служить получение керамических форм при литье по выплавляемым моделям, огнеупорной керамики, изоляционных материалов и т. д.

Выводы

1. Ультрафильтрационные мембраны имеют селективность по коллоидному кремнезему около 1,0 без предварительного добавления коагулянтов и низкую селективность по молекулам кремнекислоты и ионам. Поэтому с помощью ультрафильтрации можно получить раствор с высоким содержанием SiO_2 и низкой концентрацией примесных ионов – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2,3+}$, Al^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^- . Таким образом, ультрафильтрация имеет преимущества перед другими мембранными процессами при решении задачи получения концентрированных водных зольей кремнезема.

2. Обратноосмотические мембраны имеют селективность по коллоидному кремнезему около 1,0 и высокую селективность относительно молекул кремнекислоты. Таким образом, обратный осмос может быть использован для выделения молекул кремнекислоты без старения раствора, когда полимеризация и нуклеация кремнекислоты не завершились и не сформировались частицы коллоидного кремнезема. Кроме того, обратный осмос может применяться для получения концентратов солей металлов и других полезных химических соединений из фильтратов, очищенных от кремнезема в ультрафильтрационных устройствах.

3. Для экономического обоснования технологической схемы мембранного концентрирования гидротермального раствора необходимо учитывать следующие факторы:

1) капитальную стоимость баромембранных устройств, включающую стоимость мембранной поверхности с учетом определенного количества циклов регенерации мембран до их вывода из эксплуатации, насосов, обвязки, арматуры, накопительных емкостей, контрольно-измерительной аппаратуры, автоматики;

2) стоимость электроэнергии на баромембранное фильтрование гидротермального раствора и периодические обратные промывки мембран;

- 3) стоимость катионитов и анионитов в ионнообменных колоннах и стоимость растворов для их периодических регенераций;
- 4) стоимость конечного продукта – концентрированного водного золя, применяемого в разных отраслях промышленности.

Литература

1. *Потапов В.В., Сердан А.А.* Осаждение кремнезема из гидротермального теплоносителя электрокоагуляцией // Хим. технология. – 2002. – № 9. – С. 2–9.
2. Разработка способов осаждения кремнезема из гидротермального теплоносителя / В.В. Потапов, К.О. Поваров, И.Б. Словцов, А.Е. Харлов // Хим. технология. – 2003. – № 5. – С. 8–13.
3. *Сычев М.М.* Перспектива использования золь-гель метода в технологии неорганических материалов // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63. – № 3. – С. 489–498.
4. Получение и применение гидрозолей кремнезема // Тр. Московского хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева; Под ред. Ю.Г. Фролова. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1979. – 143 с.
5. *Шабанова Н.А., Саркисов П.Д.* Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема // М.: Академкнига, 2004. – 208 с.
6. *Ulrich D.R.* Prospects of sol-gel processes // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1988. – Vol. 100. – P. 174–193.
7. *Hench L.L., West J.K.* The sol-gel process // Chem. Rev. – 1990. – Vol. 90. – P. 33–72.