

УДК 544.23:54.057

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЯ НАНОЧАСТИЦ SiO_2 ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ²

Горев Д.С., Потапов В.В.

ФГБУН «Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН»,
Петропавловск-Камчатский, e-mail: denis.goreff2015@yandex.ru

В экспериментах получены золи гидротермального нанокремнезема. Для получения зелей проводили поликонденсацию ортокремниевой кислоты и микрофильтрационного мембранного концентрирования. Изучены параметры процесса микрофильтрационного мембранного концентрирования. Проницаемость мембран уменьшалась с течением времени по зависимости близкой к линейной, при этом селективность по кремнезему и солям увеличивалась, что можно объяснить формированием гелевого слоя на мембранном слое. Селективность микрофильтрационной мембраны по частицам кремнезема увеличивалась равномерно со временем фильтрования в пределах 0,86–0,98. Селективность мембраны по растворенным солям увеличивалась так же равномерно во времени в более широких пределах: 0,33–0,7. Плотность, общее содержание концентрата и фильтрата увеличивались во времени по зависимости более сильной, чем линейная. Благодаря тому, что селективность по частицам SiO_2 была близка к 1,0–0,86–0,98, а селективность по солям была в пределах 0,33–0,7, с помощью микрофильтрационного мембранного концентрирования удалось получить образцы стабильных зелей с высоким значением параметра $m_s = \text{SiO}_2/\text{TDS}$. Установлен химический состав гелевого слоя, который образовывался на трубках микрофильтрационных мембран в ходе концентрирования. Определен диапазон размеров частиц SiO_2 в полученных зелях.

Ключевые слова: гидротермальный раствор, золи нанокремнезема, ионы солей, селективность, проницаемость

OBTAINING A SOL OF SiO_2 NANOPARTICLES FROM HYDROTHERMAL SOLUTIONS

Gorev D.S., Potapov V.V.

Research Geotechnological Center FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky,
e-mail: denis.goreff2015@yandex.ru

In experiments sols obtained hydrothermal nanogrammes. To obtain sols, polycondensation of ortho-silicon acid and microfiltration membrane concentration was performed. Parameters of microfiltration membrane concentration process are studied. The permeability of membranes decreased over time according to linear dependence, while the selectivity of silica and salts increased, which can be explained by the formation of a gel layer on the membrane layer. The selectivity of the microfiltration membrane by silica particles increased uniformly with the time of filtration in the range of 0.86–0.98. The selectivity of the membrane for dissolved salts also increased uniformly over time in a wider range: 0.33–0.7. Density, total salt content of concentrate and filtrate increased in time by dependence stronger than linear. Due to the fact that the selectivity of SiO_2 particles was close to 1,0–0,86–0,98, and salt selectivity was in the range of 0.33–0.7, with the help of microfiltration membrane concentration it was possible to obtain samples of stable sols with a high parameter value $m_s = \text{SiO}_2/\text{TDS}$. The chemical composition of the gel layer formed on the tubes of microfiltration membranes during concentration was established. The range of SiO_2 particle sizes in the obtained sols was determined.

Keywords: hydrothermal solution, ortho-silicon acid, nanosilver salts, selectivity, permeability

К числу продуктов на основе аморфного кремнезема относят золи и нанопорошки SiO_2 [1–2]. Золи и нанопорошки SiO_2 отличаются возможностью применения в высокотехнологичных отраслях промышленности [3] и высокий уровень цен [4–5].

Целью нашей работы было изучение параметров микрофильтрационного мембранного концентрирования при получении гидротермальных зелей кремнезема.

Материалы и методы исследования

Основная часть экспериментов по мембранному концентрированию сепарата была проведена на Мутновском месторождении парогидротерм: на площадках действующих станций – Мутновской ГеоЭС и Верхне-Мутновской ГеоЭС. Продуктивные скважины 048, 049, 055 Верхне-Мутновской ГеоЭС мощностью 12 МВт выводят на поверхность теплоноси-

тель в виде пароводяной смеси (ПВС) с массовым паросодержанием 0,2–0,3. В сепараторах первой и второй линии при давлении 0,8 МПа и температуре 170,4 °С ПВС разделяется на паровую фазу, которая подается на турбины для генерации электроэнергии, и жидкую фазу (сепарат) с расходом 50–55 кг/с. Общее содержание кремнезема в сепарате составляет 650–820 мг/кг [6–7].

Кремнезем образуется в природном растворе из молекул ортокремниевой кислоты (ОКК), которая поступает в результате химического взаимодействия перегретого гидротермального раствора с алюмосиликатными минералами пород в недрах гидротермальных месторождений. При подъеме раствора на поверхность по продуктивным скважинам (рис. 1) и снижения температуры раствор становится пересыщенным и в нем проходят поликонденсация и нуклеация молекул ОКК, приводящие к формированию сферических наночастиц кремнезема с диаметрами 5–100 нм и более. Кроме кремнезема в растворе находятся ионы растворенных солей.

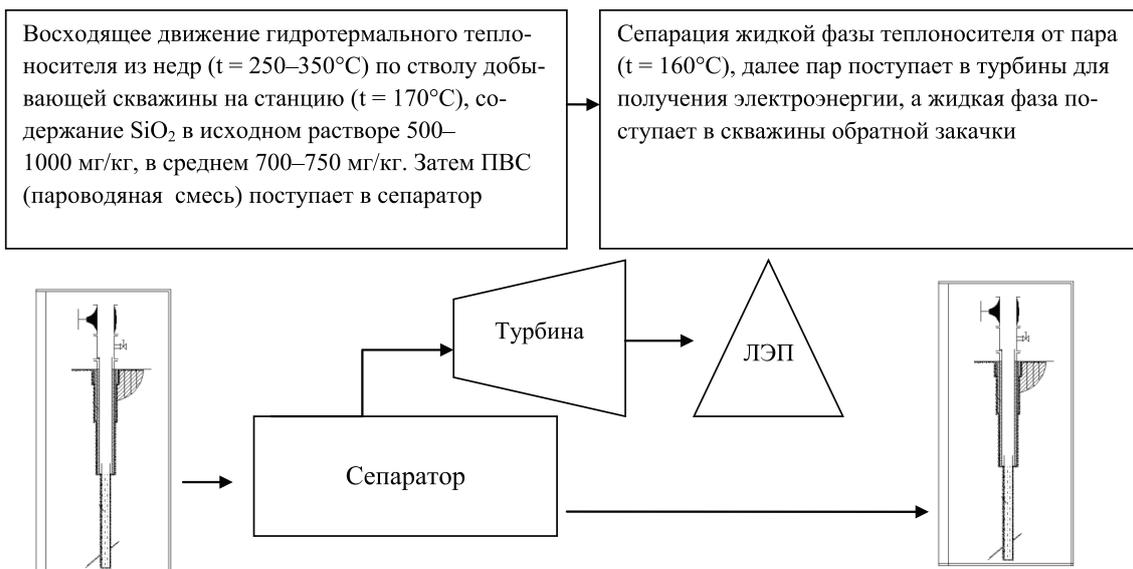


Рис. 1. Принципиальная схема Верхне-Мутновской ГеоЭС

Установка для мембранного концентрирования гидротермального раствора включала патрон (патроны) с микрофильтрационными мембранными фильтрами, насос, расходомеры, манометры, запорную и регулируемую арматуру, емкости исходного раствора, концентрата и фильтрата (рис. 2).

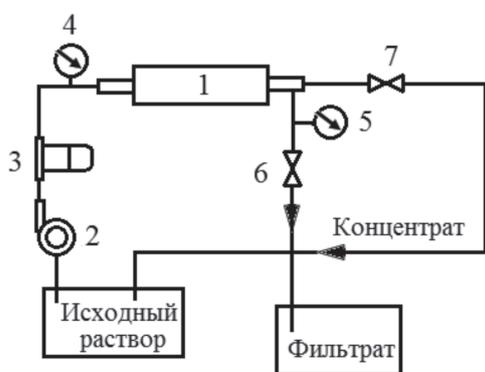


Рис. 2. Схема микрофильтрационной мембранной установки: 1 – микрофильтрационный мембранный фильтр; 2 – центробежный насос; 3 – расходомер; 4, 5 – манометр; 6, 7 – задвижка

Результаты исследования и их обсуждение

Исходные параметры золь на основе гидротермальных растворов: плотность $\rho = 1010 \text{ г/дм}^3$, содержание $\text{SiO}_2 = 22 \text{ г/дм}^3$, $\text{pH} = 9,6$, солесодержание $\text{TDS} = 393 \text{ мг/дм}^3$. Полученный золь далее концентрировали

на баромембранной установке, включающей микрофильтрационный патрон типа «Аквакон-200» трубчатого типа.

Параметры, фиксируемые в ходе эксперимента, по концентрированию золь указаны в таблице, где: Q_f – производительность установки по фильтрату, P – давление в установке, TDS_k – солесность концентрата, TDS_ϕ – солесность фильтрата, ρ_k – плотность концентрата, ρ_ϕ – плотность фильтрата, φ_{SiO_2} – селективность по кремнезему, рассчитанная по формуле

$$\varphi_{\text{SiO}_2} = (\varphi_{\text{SiO}_2k} - \varphi_{\text{SiO}_2\phi}) / \varphi_{\text{SiO}_2k} \quad (1)$$

φ_{TDS} – селективность по солям, рассчитанная по формуле

$$\varphi_{\text{TDS}} = (\varphi_{\text{TDS}k} - \varphi_{\text{TDS}\phi}) / \varphi_{\text{TDS}k} \quad (2)$$

По содержанию SiO_2 и солесодержанию в пробах концентрата и фильтрата были определены селективность мембран по кремнезему и солям в зависимости от времени (рис. 3, 4). Проницаемость мембран уменьшалась с течением времени по зависимости близкой к линейной (рис. 5), при этом селективность по кремнезему и солям увеличивалась, что можно объяснить формированием гелевого слоя на мембранном слое. Доля SiO_2 по твердой фазе в гелевом слое, образовавшемся при концентрировании, составила 91,6–96 мас.%. Доля микрокомпонент в гелевом слое была от $(3-4) \cdot 10^{-4}$ мас.% до $216 \cdot 10^{-4}$ мас.%, химический состав и концентрация микрокомпонентов гелевого слоя указаны в табл. 1, 2.

Таблица 1

Химический состав отложений гелевого слоя

Химические компоненты	Гидротермальная среда, мас. %
SiO ₂	91,6–96
TiO ₂	0,0157
Al ₂ O ₃	2,44
Fe ₂ O ₃	< 0,001
FeO	0,370
MnO	0,00362
CaO	0,523
MgO	< 0,001
Na ₂ O	< 0,001
K ₂ O	0,380
P ₂ O ₂	0,0175
потери при прокаливании (1200 °С)	4,56
Сумма	99,9
S	0,005

Таблица 2
Концентрации микрокомпонентов
в составе гелевого слоя

Химические элементы	Гидротермальная среда, мг/кг
Sc	0
V	4
Cr	15
Ni	0
Cu	13
Zn	216
As	9
Rb	36
Sr	34
Y	10
Zr	7
Nb	0
Mo	0
Ba	0
La	3
Ce	18
Pb	8
Th	0
U	0

Селективность микрофильтрационной мембраны по частицам кремнезема увеличивалась равномерно со временем фильтрования в пределах 0,86–0,98. Селективность мембраны по растворенным солям увеличивалась также равномерно во времени в более широких пределах: 0,33–0,7 (рис. 3, 4).

Плотность, общее солесодержание концентрата и фильтрата увеличивались во

времени по зависимости более сильной, чем линейная (рис. 6–8).

Благодаря тому, что селективность по частицам SiO₂ была близка к 1,0–0,86–0,98, а селективность по солям была в пределах 0,33–0,7, с помощью микрофильтрационного мембранного концентрирования удалось получить образцы стабильных золей с высоким значением параметра $m_s = \text{SiO}_2/\text{TDS}$ (рис. 9, 10).

По мере концентрирования при увеличении солесодержания TDS_к в концентрате и в фильтрате TDS_ф снижалась проницаемость мембранного слоя G при постоянном перепаде давления на мембранном слое ΔP = 0,75 МПа. Селективность мембранного слоя по общему солесодержанию $\phi_{\text{TDS}} = (\text{TDS}_к - \text{TDS}_ф)/\text{TDS}_к$ достигала 0,98 (табл. 3), плотность фильтрата $\rho_f = 1000 \text{ г/дм}^3$, содержание SiO₂ в фильтрате (C_ф SiO₂) в пределах 3 г/дм³, pH концентрата была в пределах от 9,6 до 9,2.

Выводы

1. По содержанию SiO₂ и солесодержанию в пробах концентрата и фильтрата были определены селективность мембран по кремнезему и солям в зависимости от времени. Проницаемость мембран уменьшалась с течением времени по зависимости близкой к линейной, при этом селективность по кремнезему и солям увеличивалась, что можно объяснить формированием гелевого слоя на мембранном слое.

2. Селективность микрофильтрационной мембраны по частицам кремнезема увеличивалась равномерно со временем

фильтрации в пределах 0,86–0,98. Селективность мембраны по растворенным солям увеличивалась также равномерно во времени в более широких пределах: 0,33–0,7.

3. Плотность, общее солесодержание концентрата и фильтрата увеличивались во времени по зависимости более сильной, чем линейная.

Таблица 3

Параметры, фиксируемые в ходе эксперимента

Время, t мин	P ₁ , МПа	Q _ф , л/ч	G, м ³ /м ² ·ч	ρ _к , г/дм ³	C _к SiO ₂ , г/дм ³	TDS _к , мг/дм ³	TDS _ф , мг/дм ³	φ SiO ₂	φ TDS	m _s = (SiO ₂ /TDS), г/дм ³	t, °C
0	0,3	9,3	0,031	1010	22	393	262	0,86	0,33	55,9	18,4
60	0,3	9	0,03	1012	25	482	280	0,88	0,41	89,2	19,2
120	0,1	8,4	0,028	1017	31	525	291	0,90	0,44	59,0	18,8
180	0,15	8,1	0,027	1020	37	575	320	0,91	0,45	64,3	18,4
240	0,15	7,2	0,024	1020	37	615	324	0,91	0,47	66,0	18,6
300	0,15	6,6	0,022	1028	48	699	342	0,93	0,51	68,6	19,0
360	0,15	6,0	0,02	1031	52	797	358	0,94	0,55	65,2	19,2
420	0,15	5,4	0,018	1036	59	896	379	0,95	0,58	65,8	19,5
480	0,2	4,8	0,016	1046	72	995	387	0,96	0,61	72,3	20,0
540	0,2	4,2	0,014	1060	94	1190	401	0,97	0,66	78,9	20,6
610	0,2	3,6	0,012	1070	114	1390	429	0,97	0,69	82,0	20,8
615	0,2	3,4	0,011	1075	124	1490	450	0,98	0,7	83,2	21,0

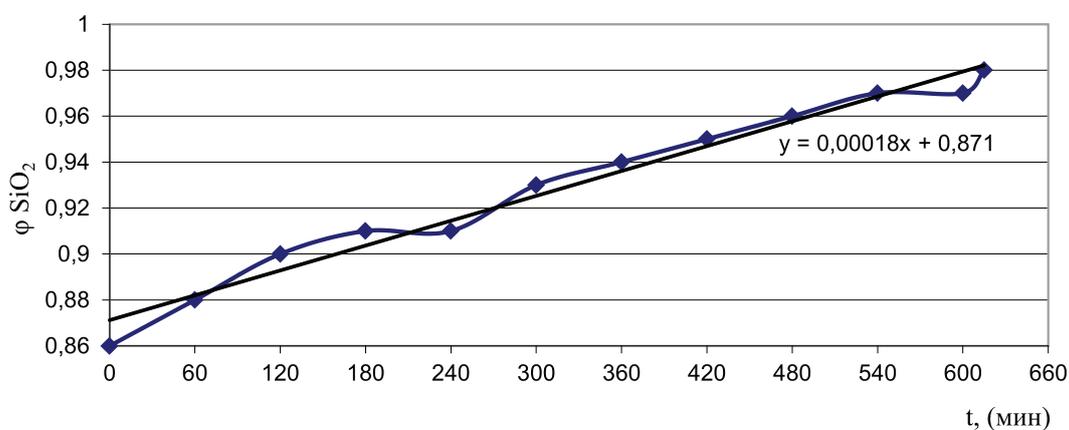


Рис. 3. Селективность мембран по диоксиду кремния в зависимости от времени

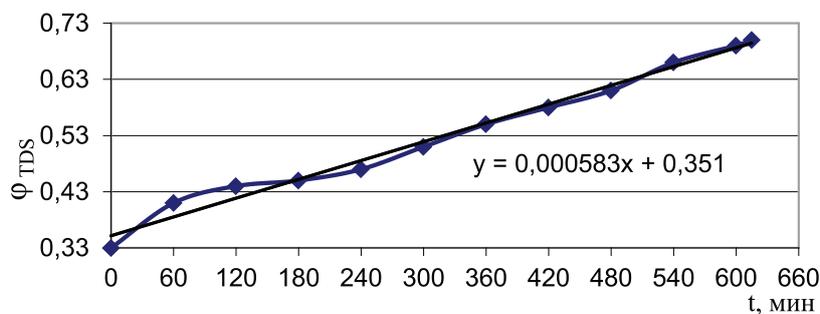


Рис. 4. Селективность мембран по солям TDS в зависимости от времени

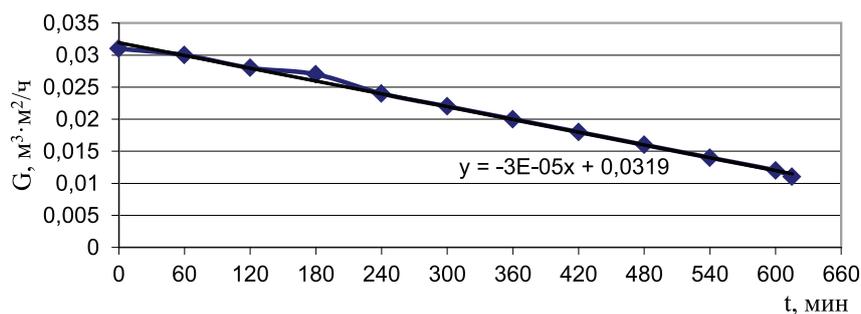


Рис. 5. Проницаемость мембраны в зависимости от времени

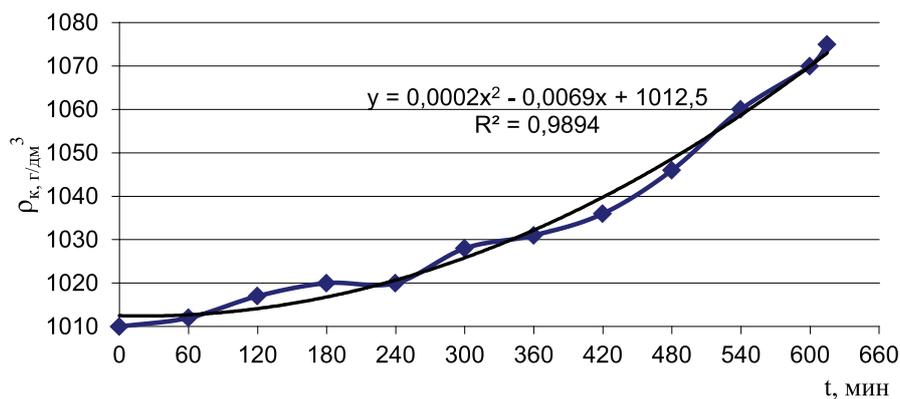


Рис. 6. Плотность концентрата в зависимости от времени

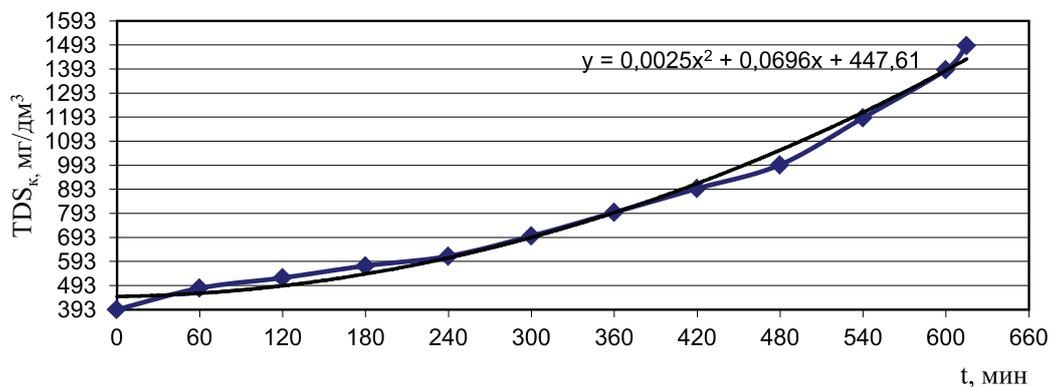


Рис. 7. Содержание солей TDS в концентрате в зависимости от времени

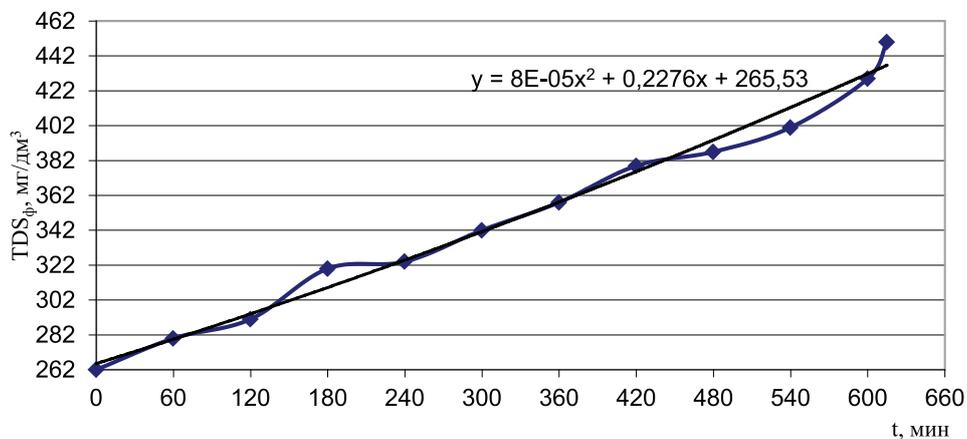


Рис. 8. Содержание солей TDS в фильтрате в зависимости от времени

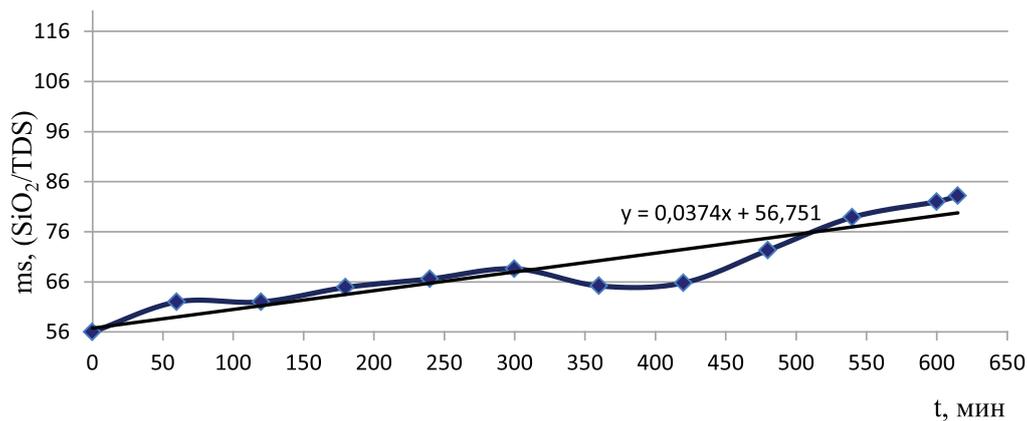


Рис. 9. Отношение концентрации кремнезема к содержанию солей TDS (SiO_2/TDS) в зависимости от времени нарастает

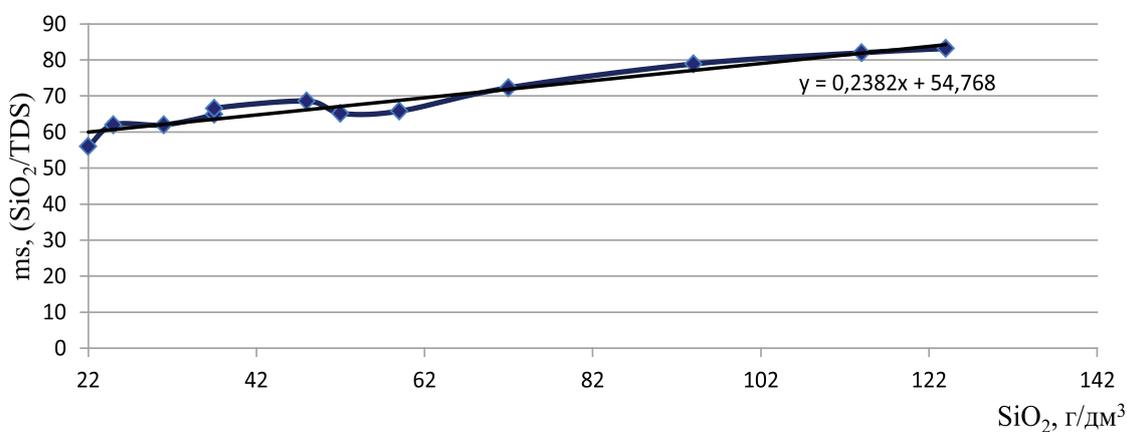


Рис. 10. Отношение концентрации кремнезема к содержанию солей TDS (SiO_2/TDS) в зависимости от нарастания содержания SiO_2 в концентрате возрастает

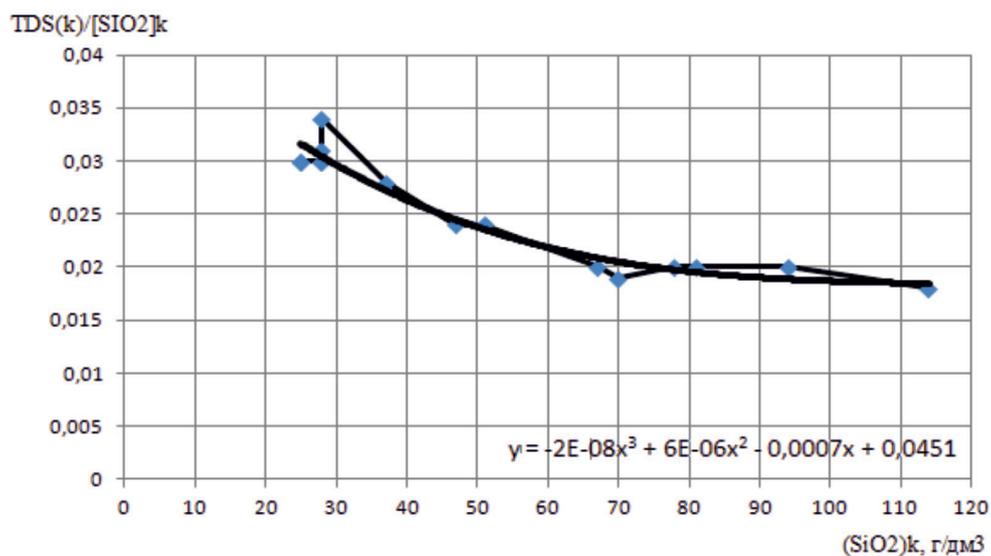


Рис. 11. Отношение концентрации солей TDS к содержанию кремнезема SiO_2 (TDS/SiO_2) в зависимости от нарастания содержания SiO_2 в концентрате

4. Благодаря тому, что селективность по частицам SiO_2 была близка к 1,0–0,86–0,98, а селективность по солям была в пределах 0,33–0,7, с помощью микрофильтрационного мембранного концентрирования удалось получить образцы стабильных золь с высоким значением параметра $m_s = \text{SiO}_2/\text{TDS}$.

Список литературы

1. Оуэнс Ф. Нанотехнологии / Ф. Оуэнс, Ч. Пул-мл. – М.: Техносфера, 2009. – 336 с.

2. Минько Н.И. Методы получения и свойства нанобъектов / Н.И. Минько, В.В. Строкова, И.В. Жерновский, В.М. Нарцев. – Белгород: Изд-во Флинта, 2009. – 168 с.

3. Sobolev K., Ferrada Gutierrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World. American Ceramic Society Bulletin. 2005. № 10. P. 14–19.

4. Flores-Vivian I., Pradoto R.G.K., Moini M., Kozhukhova M., Potapov V., Sobolev K. The effect of SiO_2 nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of portland cement based materials // Frontiers of Structural and Civil Engineering. 2017. P. 1–10.

5. Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовке / А.А. Пантелеев [и др.]. – М.: ДеЛи плюс, 2012. – 429 с.

6. Потапов В.В., Горев Д.С., Шунина Е.В., Зубаха С.В. Результаты мембранного концентрирования химических соединений гидротермальных растворов: Li, B, Rb, Cs // Горно-информационный аналитический бюллетень. – 2016. – С. 476–490.

7. Френкель В.С. Мембранные технологии: прошлое, настоящее и будущее (на примере Северной Америки) // Водоснабжение и санитарная техника. – 2010. – № 8. – С. 48–55.