

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Горев Денис Сергеевич

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРЕМНЕЗЕМА НА
ОСНОВЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
РАСТВОРОВ**

Специальность 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Потапов Вадим Владимирович

Москва - 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ.....	9
1.1 Промышленные применения аморфного кремнезема.....	9
1.2 Методы получения водных золей кремнезема.....	19
1.3 Получение золей и нанопорошков из гидротермальных растворов и их промышленная утилизация.....	25
1.4 Рынок кремнезема.....	39
ВЫВОДЫ.....	49
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	51
2.1 Мембранное концентрирование.....	51
2.2 Криохимическая вакуумная сублимация.....	54
2.3 Метод динамического светорассеяния.....	61
2.4 Электронная микроскопия	65
2.5 Рентгенофазовый метод и малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР).....	68
2.6 Метод низкотемпературной адсорбции азота для определения харак- теристик нанопорошков.....	72
2.7 Определение распределения частиц кремнезема по размерам в по- рошках диффузионным аэрозольным спектрометром.....	76
2.8 Рентгенофлуоресцентный метод для определения концентрации примесей в нанопорошках.....	78
ВЫВОДЫ.....	79
ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ SiO ₂ МЕМБРАННЫМ КОН- ЦЕНТРИРОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ.....	81
3.1 Проницаемость и селективности мембранного слоя по коллоидному кремнезему в гидротермальных растворах.....	81

3.2 Выделение диоксида кремния из гидротермального раствора с помощью микрофльтрационных мембран трубчатого типа.....	83
3.3 Исследование возможности использования ультрафльтрационных мембранных устройств для извлечения нанодисперсного кремнезема из гидротермальных растворов.....	96
3.4 Лабораторные эксперименты при 20 °С.....	97
3.5 Исследование возможности использования обратноосмотических мембранных устройств для извлечения нанодисперсного кремнезема из гидротермальных растворов.....	108
3.6 Расход электрической энергии на концентрирование гидротермальных растворов мембранными методами.....	115
3.7 Эксперименты по концентрированию катионов Li ⁺ с помощью обратноосмотических мембран.....	116
3.8 Характеристики концентрированных водных золь SiO ₂	117
ВЫВОДЫ.....	121
ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ПОЛУЧЕНИЮ НАНОПОРОШКОВ SiO ₂ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ.....	124
4.1 Получение нанопорошков SiO ₂ на установке «УВСЛ».....	124
4.2 Получение нанопорошков SiO ₂ на основе другого природного сырья.....	137
4.3 Исследование нанокремнезема и криогранул золя сканирующей электронной микроскопии.....	146
4.4 Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и рамановской спектроскопии.....	148
4.5 Определение размеров частиц порошков кремнезема на диффузионном аэрозольном спектрометре.....	152
4.6 Метод рентгенофлуоресцентного анализа.....	154
ВЫВОДЫ.....	155

ГЛАВА 5 ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРЕМНЕЗЕМА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БЕТОНОВ.....	158
5.1 Перспективы применения нанодобавок в бетоны.....	158
5.2 Испытание нанокремнезема в качестве добавки в цементно-песчаные растворы.....	161
5.3 Результаты испытаний золя SiO_2 в бетонах: отдельно и в паре с суперпластификатором.....	163
5.4 Применение добавки золя кремнезема в сочетании с суперпластификатором для повышения прочности тяжелого бетона.....	168
ВЫВОДЫ.....	173
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	175
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	177

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Актуальность обусловлена увеличением потребности промышленности в различных типах аморфных кремнеземов. В том числе, происходит расширение использования SiO_2 в форме золей и ультрадисперсных порошков в высокотехнологичных отраслях. Гидротермальные растворы – новый сырьевой источник золей и нанопорошков SiO_2 . Существует необходимость разработки технологии получения золей и нанопорошков SiO_2 на основе гидротермальных растворов. Технологическая схема должна учитывать размеры и концентрацию частиц SiO_2 , кинетику их образования в результате поликонденсации ортокремниевой кислоты (ОКК), температуру и pH водной среды.

Одним из мест, где в Российской Федерации сосредоточены гидротермальные ресурсы является Мутновское месторождение на Южной Камчатке. С учетом расхода водной фазы теплоносителя Мутновских ГеоЭС (1100-1200 т/ч) и содержанием SiO_2 в исходной среде (650-800 мг/кг) потенциал одного месторождения по производству SiO_2 достигает до 3-5 тыс. тонн в год.

Одним из перспективных направлений по применению полученных кремнеземов является строительная индустрия. Золи и нанопорошки SiO_2 могут применяться в качестве наномодификаторов бетонов для повышения прочности, морозостойкости, водонепроницаемости и других характеристик. Дополнительные направления применения – производство резинотехнических изделий и сельское хозяйство, ветеринария и медицина.

Цель работы – разработка технологии получения нанодисперсного кремнезема (золи, нанопорошки) на основе гидротермальных растворов.

Для достижения поставленной цели решались задачи:

1. Анализ традиционных способов получения кремнезема, способов извлечения кремнезема из гидротермальных растворов, а также направлений промышленного использования кремнезема.

2. Разработка технологического подхода по получению нанокремнезема на основе гидротермальных растворов с применением мембранного концентрирования и криохимической вакуумной сублимации.

3. Определение характеристик золь и нанопорошков кремнезема набором методов: низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния и др.

4. Обоснование применения полученного нанокремнезема в качестве добавок для повышения прочности бетонов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Технологическая схема получения нанокремнезема на основе гидротермальных растворов.

2. Основные физико-химические характеристики образцов нанокремнезема: размер частиц, поверхностный заряд частиц, удельная площадь поверхности, поверхностная плотность силанольных групп, диаметр пор, содержание примесных компонентов.

3. Нанодобавки SiO_2 , полученные по предложенной технологии, обеспечивают: повышение скорости набора прочности; повышение предела прочности бетона при сжатии в ранние сроки от 86% до 128% и марочные до 40%; сокращение расхода цемента.

Научная новизна:

1. Разработана новая технология получения нанокремнезема (золь, нанопорошков) на основе гидротермальных растворов с применением процессов ультрафильтрации и криохимической вакуумной сублимации.

2. Определено влияние технологических параметров: $\text{pH} = 10-4$, температуры исходной водной среды $t=70-20$ °С, размеров частиц SiO_2 – 10-100 нм, температуры и давления в вакуумной камере на стадии сублимации ($t = -50 \dots +25$ °С, $P=0,02-0,05$ мм. рт. ст.), на характеристики конечных продуктов.

3. Получен по указанной технологической схеме мезопористый нанопорошок кремнезема с определенными физико-химическими характеристиками: удельной поверхностью – до $500 \text{ м}^2/\text{г}$, площадью и объемом пор – до $0,25 \text{ см}^3/\text{г}$,

плотностью поверхностных силанольных групп – до $4,9 \text{ нм}^{-2}$, содержанием примесных соединений – до 0,3%, остаточной влажностью – до 0,2%.

Практическое значение работы. Предложена технология производства нанокремнезема на основе гидротермальных растворов с применением процессов ультрафильтрации и вакуумной сублимации. Нанокремнезем может найти применение: в строительной индустрии (повышение скорости набора прочности бетона; повышение предела прочности бетона при сжатии в проектном возрасте; сокращение расхода цемента), в производстве резинотехнических изделий, в сельском хозяйстве.

Реализация работы. Получены акты внедрения основных результатов работы: технологии получения золь и нанопорошков в ООО НПФ «Наносилика» и в ОАО «Геотерм» (Мутновская ГеоЭС); способа повышения прочности железобетонных изделий вводом нанокремнезема в ООО «Строй-комфорт».

Апробация работы. Результаты работы отражены в российских рецензируемых журналах: «Химическая технология», «Фундаментальные исследования», «Наноиндустрия» и др. и в материалах конференций: Proceedings of the Twenty Third International Offshore and Polar Engineering Conference, Anchorage, Alaska, USA.

Направление научно-исследовательских работ было поддержано грантами РФФИ: 09-03-00919-а – «Взаимосвязь способов получения кремнезема с оптическими свойствами его наночастиц» (2009-2011 г.); 12-03-00625-а «Влияние наночастиц диоксида кремния на физико-химические свойства силикатных матриц» (2012-2014 г.).

Инновационная составляющая работы была поддержана Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК».

Положительное заключение на применение нанодобавок SiO_2 получено от МИСИ-МГСУ (г. Москва), БГТУ (г. Белгород), применение в тяжелых бетонах получено в специализированном научно-исследовательском, проектно-конструкторском и технологическом строительном институте ДальНИИС РА-

АСН (г. Владивосток). Согласно заключению, добавки применимы: во-первых, для ускорения набора прочности бетона (более чем двухкратное повышение прочности после первых суток твердения); во-вторых, для повышения прочности в проектном возрасте (до 40 % в возрасте 28 суток). На основании сделанного заключения получены технические условия ТУ 2111-001-97849280-2014 на применение кремнезема как наномодификатора для бетонов.

Обоснована возможность промышленного применения полученных нанопорошков в строительной индустрии. В частности предложено применение нанодисперсного диоксида кремния (кремнезема) в качестве добавки для получения характеристик изделий БУ 300.30.32. Применение основано на результатах лабораторных исследований, выполненных в ООО «Строй-комфорт» (г.Петропавловск-Камчатский). Эксперименты показали увеличение прочности, трещиностойкости, уменьшение пористости наружной поверхности и изменение характера разрушений испытанных образцов после ввода определенных количеств нанодисперсного кремнезема.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 13 печатных работ, из которых 6 статей в ведущих рецензируемых научных изданиях и журналах, 2 единицы интеллектуальной собственности.

Личный вклад. Все результаты, составляющие основную часть диссертации, получены автором самостоятельно. В работах, выполненных в соавторстве, автором осуществлена постановка задач, предложена технология получения нанокремнезема, а также непосредственно проведены эксперименты по получению золь и нанопорошков на основе гидротермальных растворов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 186 страницах и содержит 66 таблиц и 55 рисунков. Список литературы включает 103 наименования.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

1.1 Промышленные применения аморфного кремнезема

Процессы получения коллоидного кремнезема и переход золей в гели лежат в основе многих современных технологий, связанных с производством материалов самого разнообразного назначения, обладающих уникальными свойствами и регулируемой структурой. Оксид кремния - самое распространенное вещество на Земле; на его основе золь-гель методом получено большое количество материалов: катализаторов и адсорбентов, цеолитов, покрытий и стекол, термо- и звукоизоляционных, пористых материалов, керамики, композиционных и лакокрасочных материалов, буровых растворов и реагентов и т.д. Щелочные силикатные суспензии широко используются при получении строительных материалов [1]. Наиболее эффективным методом синтеза наночастиц кремнезема считается золь-гель технология, представляющая химический конденсационный метод синтеза в жидкой фазе. Золь-гель технология позволяет проводить процесс в оптимальных условиях с точки зрения эффективности управления свойствами конечного продукта, энергетических затрат и производительности процесса [2].

Превращение золей в гели - основа новейших нанотехнологий получения световодов, керамических ультрафильтрационных мембран, оптических и антикоррозионных покрытий, фотоматериалов, высокодисперсных абразивов и других материалов с уникальными свойствами и регулируемой структурой.

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.

Химия коллоидного кремнезема и области его применения достаточно подробно рассмотрены в литературе, и прежде всего в работах Айлера. Тем не менее, интерес к этим системам не ослабевает, что проявляется в разработке на основе кремнезема новых материалов, обладающих уникальными свойствами, а также в большом количестве научных и патентных публикаций, проведении периодических международных конференций, посвященных кремнезему [3].

Наиболее распространено применение силикагелей в гранулированной или шариковой форме в качестве катализаторов, адсорбентов и осушителей, например, при консервации энергетического оборудования. По данным Айлера, использование кремнеземных порошков можно сгруппировать в соответствии с их следующими назначениями: упрочнение, загущение и отверждение органических веществ; понижение адгезии между поверхностями твердых веществ; повышение адгезии клеев; повышение вязкости и тиксотропии в жидкостях; создание разнообразных оптических эффектов. Другие общие эффекты: изменение поверхностного состояния; создание гидрофобных эффектов; применение в качестве адсорбентов; носителей катализаторов; для получения реакционноспособного кремнезема; образование ядер конденсации в облаках; в количественном анализе в качестве наполнителя хроматографических колонок [3].

Необходимо отметить чрезвычайно важное применение аморфного наноразмерного кремнезема в качестве добавок в масла и смазки для двигателей внутреннего сгорания, а также для любых узлов и механизмов, где есть металлические пары трения, например, масла и смазки марки XADO. Образование керамических пленок на поверхностях трущихся пар приводит к восстановлению геометрических размеров узлов и механизмов до их первоначального состояния, в несколько раз снижает степень их последующего износа. При этом существенно (до 20 %) снижается расход топлива за счет резкого уменьшения шероховатости металла вследствие образования на его поверхности силикатной пленки.

В качестве армирующего наполнителя для резины ранее применялась углеродная черная сажа, но сейчас наблюдается тенденция ее частичной или пол-

ной замены тонкодисперсным кремнеземом. Это позволяет увеличить прочность резины и придать ей цвета, отличные от черного. Прочность резины на растяжение, раздир и общая величина жесткости заметно повышаются, если частицы наполнителя (кремнезема или этерифицированного кремнезема) имеют небольшой размер диаметром 5-10 нм, полностью диспергированны и находятся в виде разделенных, дискретных частиц внутри матрицы. Для хорошей диспергируемости небольшие частицы должны быть гидрофобными, наличие на частицах наполнителя полярных и гидрофильных участков поверхности приводит к образованию цепочек из частиц, что придает жесткость структуре резины [3].

Аморфный тонкодисперсный кремнезем (АТК) применяется в качестве наполнителя для силиконовых эластомеров. АТК дополнительно повышает пористость ионообменных смол. Это достигается посредством включения кремнезема в мономер с последующим его растворением и удалением путем воздействия разбавленной плавиковой кислотой HF. Мембраны из ацетата целлюлозы, применяемые для обратного осмоса, при содержании в них 50% кремнезема приобретают в 5 раз более высокую пропускную способность по сравнению с мембранами из ацетата целлюлозы без кремнезема [3].

АТК более эффективен и менее заметен для предотвращения слипания листовых и клейких материалов по сравнению с традиционно используемыми тальком и крахмалом. Это становится возможным вследствие чрезвычайно малых размеров частиц АТК и низким значением показателя преломления. АТК предотвращает слеживание порошков или гранул, перемещающихся или некристаллизующихся при хранении, при этом он нетоксичен и инертен. Слипание полимерных пленок предотвращается добавлением кремнезема к перемешиваемым мономерам перед их полимеризацией. Примерно 0,5% кремнезема способствует понижению адгезии на 50% [3].

Если кремнезем находится в виде диспергированных частиц в среде клеящего вещества – адгезива, который отвердевает при контакте с твердой поверхностью, то адгезия системы не понижается, а напротив, возрастает. Например,

добавление 10% АТК в жидкий бутилцианакрилат вызывает повышение прочности и адгезии системы с кожей пациента и применяется в хирургии. Также кремнезем используется как загуститель в компонентах эпоксидных клеев. Этерифицированный кремнезем в технике используется как загуститель консистентных смазок, приготовляемых из нефтяных и силиконовых масел. Полученные таким образом смазки имеют заметно более высокую адгезию к стальной поверхности во влажных условиях, не подвержены абразивному износу, имеют меньшую окисляемость при повышенных температурах. АТК используется как загуститель, т.е. регулятор вязкости, для красок, грунтовок и чернил. В этом случае достигается несколько эффектов: матирование или понижение блеска, предотвращение образования осадка из пигмента при хранении продукта, стабилизация эмульсии и возможность нанесения красящих веществ без образования капель [3].

Прозрачность высокопористого, с высоким значением удельной поверхности кремнезема позволила разработать прозрачные зубные пасты, при этом обладающие свойством эффективно удалять зубной камень. В косметические препараты АТК добавляют с целью удаления жира из кожи, при этом используются свойства АТК как адсорбента [3].

Когда диспергированный АТК находится в масле, например в моноолеате глицерина, при приложении трехфазного переменного тока напряжением 2000 В проявляется электровязкостный эффект, за счет электростатического сцепления двух пластин, в узком зазоре между которыми находится масло.

При этом кремнезем загущает масло до состояния геля, который передает вращающий момент от одной пластины к другой [3].

Другое интересное применение АТК – кристаллы больших размеров, которые не могут быть выращены в воде, выращиваются в среде геля кремнезема. Структура геля предотвращает конвекцию и позволяет равномерно протекать процессу диффузии компонентов [3].

Алкилнитраты, гидразин и другие виды ракетного топлива загущаются до состояния геля или до состояния смазки за счет введения рыхлого объёмистого

силикагеля. Достигается загущение кислот, например, в свинцовых аккумуляторных батареях. Кремнезем в качестве загустителей пен усиливает их противопожарные свойства [3].

АТК широко используется для разбавления сильноокрашенных органических красителей, например фталоцианина, а также для матирования и удаления эффектов блеска в красках, пластмассах и печатных красках. Частицы АТК как с гидрофильной, так и с органотфильной поверхностями будут собираться на границе раздела фаз и таким образом стабилизировать эмульсии, например систему масло-вода, или краску, где АТК может выполнять и другие функции [3].

Бумага и ткани, а также другие материалы, приобретают высокие гидрофобные или водоотталкивающие свойства вследствие наложения невидимой адсорбционной пленки, состоящей из гидрофобных коллоидных частиц кремнезема [3].

Интересно применение АТК для получения «сухой порошкообразной воды», получаемой путем покрытия полученных помолом тонкодисперсных частиц льда гидрофобным АТК. Аналогично концентрированный пероксид водорода (20-70%) может превращаться в устойчивый порошок путем вибрирующего перемешивания жидкости с АТК [3].

Несмотря на множество интересных применений, по-видимому наиболее широко АТК используется в качестве осушителя для изделий в упаковке, которые могут подвергаться коррозии или порче под действием влаги [3].

АТК с нанесенными на его поверхность алкилсилильными группами может использоваться как адсорбент для ферментов, митохондрий и других клеточных органелл с сохранением их активности. Это применение АТК позволило открыть новые области исследований в биохимии. Подобные органические образования могут прилипать к модифицированной поверхности АТК, давая монослойные покрытия при 27°C, но они способны десорбироваться при 5°C. По-видимому этот эффект связан с тем, что вода вытесняет эти образования с поверхности АТК за счет того, что при 5°C водородные связи становятся более прочными [3].

Роль соединений кремния в биохимии жизни до сих пор неясна. Возможно, это связано с тем, что коллоидные частицы кремнезема не напрямую участвуют в биохимических процессах, а играют транспортную роль. По последним данным, частицы кремнезема с размером до 5 нм способны проходить через клеточную мембрану, при этом транспортируя на себе питательные вещества при входе в клетку и удаляя сорбированные токсичные вещества при выходе из нее.

Высокие значения удельной поверхности и скорости растворения АТК позволяют проводить необходимые реакции при значительно более низких температурах, чем это требуется для измельченного в порошок тонкокристаллического кремнезема. Например, прозрачное плавленое кварцевое стекло образуется при давлении 140 кг/см^2 и температуре 1200°C из АТК с размером первичных частиц 15 нм, тогда как для получения такого материала в виде выдуваемых в форму изделий требуется температура 2000°C . Реакцией измельченного в порошок бора с АТК получают кварцевое стекло с дефицитом кислорода, которое лишь с трудом подвергается расстекловыванию.

АТК настолько реакционноспособен, что его можно использовать для приготовления синтетических глинистых материалов, например, каолин образуется в гидротермальных условиях при $200\text{-}300^\circ\text{C}$ [3].

Частицы АТК с размером 30-100 нм при определенных характеристиках их поверхности оказываются активными для образования центров кристаллизации льда, или первого этапа формирования дождевых капель в облаке. Кроме того, применение АТК для этих целей экономически более выгодно, чем использование иодида серебра [3].

Масштабы применения специально разработанных АТК для применения в качестве набивки хроматографических колонок и литература по этим вопросам настолько огромны, что эта тема требует отдельного рассмотрения [3].

Добавление аморфного кремнезема в почву или в культуральные растворы дает значительный благотворный эффект в том случае, когда имеется дефицит усвояемого фосфора.

Это происходит вследствие того, что силикатный ион в слабощелочной среде способен вытеснять фосфат-ион с поверхности частиц почвы или коллоидного материала, таким образом, содержание фосфора в рассматриваемой системе увеличивается. Такое применение АТК особенно эффективно для латеритных почв, на которых фосфат-ионы адсорбируются особенно прочно и становятся недоступными для растений из-за образования нерастворимых фосфатов железа и алюминия. В результате в почвах такого типа этот прием ведет к увеличению урожая зерновых в 2-3 раза, если среда щелочная, и возрастают вплоть до пятикратного размера, если среда нейтральная. В песчаной среде благоприятное воздействие аморфного кремнезема на урожаи бобовых и крестоцветных заключается в улучшении физического состояния песчаной почвы и использования имеющегося фосфора по механизму, описанному выше. Применение АТК, кроме улучшения накопления и использования растениями фосфора, аналогично влияет в отношении кальция, калия и магния [3].

Кроме того, АТК усиливает сопротивляемость хлебных злаков, т.е ржи, пшеницы, ячменя и риса к грибковым заболеваниям, соответственно милдью для злаковых и пирикулярриоза риса. Применение АТК благотворно воздействует на рис, в результате увеличивается его сопротивляемость к личинкам паразитических червей, к насекомым-точильщикам, а также к коричневой пятнистости [3].

Тонкодиспергированный аморфный кремнезем используется как инсектицид против определенных насекомых, взаимодействуя с ними физическим способом, не включаясь каким-либо образом в биохимические процессы. АТК при этом поглощает липиды (масла) из кутикулы насекомого, организм которого при этом быстро дегидратируется. Гидрофобный кремнезем действует в этом отношении сильнее, чем гидрофильный. Кремнеземный аэрогель, отчасти гидрофильный благодаря способу его приготовления, при концентрации 0,05% тормозит активность долгоносика и точильщика зернового в зернохранилищах, обладает более продолжительным защитным действием по сравнению с химическими инсектицидами и при этом нетоксичен для животных и человека [3].

Водный гидрозоль кремнезема используется для полива горячих поверхностей изложниц для разлива стали. Таким образом, предотвращается эрозия поверхности изложниц и улучшается отделение слитка металла. При обработке таким же образом поверхности рельсов улучшается тяговое усилие локомотива за счет большей сцепляемости колес с рельсами [3].

Золь кремнекислоты используют для производства диоксида кремния, который помимо всего вышеперечисленного, применяется в химической промышленности для производства катализаторов. Оксид кремния как носитель обладает рядом свойств, которые делают его весьма полезным в тех случаях, когда оксид алюминия неприменим, например, в сильноокислых средах [4].

В промышленности синтеза катализаторов золь кремнезема специально готовят по следующему методу: к 4% раствору метасиликата натрия, приготовленному растворением достаточного количества сухой соли в воде, прибавляют азотную, соляную или серную кислоту, чтобы изменить реакцию среды, от сильно щелочной до сильно кислой, со значением $pH < 2$. В этих условиях оксид кремния не образует гель, а будет находиться в виде стабильного золя, который и добавляют к раствору исходных солей катализатора, также имеющему кислую реакцию. Осадитель, которым может быть карбонат или бикарбонат аммония, натрия или калия, прибавляют до тех пор, пока pH не станет равным 6,8-7,5. В этих условиях осаждаются каталитические компоненты, а оксид кремния захватывается осадком и таким образом становится эффективным носителем, действующим как стабилизатор или даже как промотор [4].

Полученный из осадка оксид кремния значительно менее реакционно способен, чем оксид, полученный из золя, а следовательно, более устойчив к образованию силикатов при более высоких температурах (до $700^{\circ}C$). Около $700^{\circ}C$ оксид кремния становится высокоактивным, спекается и в значительной степени, если не полностью, переходит в силикаты [4]. Таким образом, стабильный золь кремнезема является высококачественным сырьем для получения носителя - диоксида кремния и катализаторов на его основе с отличными техническими характеристиками.

Диоксид кремния в качестве носителя катализаторов используется в следующих важнейших крупнотоннажных промышленных процессах: при производстве серной кислоты (катализатор - оксид ванадия, промотированный сульфатом калия на диоксиде кремния); во второй низкотемпературной стадии конверсии водяного газа (катализатор - композиция меди и оксида цинка на носителе - оксиде алюминия или оксиде кремния); при производстве фталевого ангидрида из нафталина или оксилола окислением воздухом (катализатор - оксид ванадия на диоксиде кремния); в синтезе винилацетата из этилена и уксусной кислоты с кислородом используется палладий на кислотостойких носителях, лучшим из которых является диоксид кремния [5]. Кроме того, катализатором такого важнейшего для промышленности процесса, как крекинг нефти, является кристаллический цеолит на алюмосиликатной матрице. Так как цеолиты синтезируют в гидротермальных условиях из геля, образующегося при добавлении гидроксида натрия к раствору силиката и алюмината натрия [4], диоксид кремния является важнейшим исходным компонентом при их промышленном производстве.

Наибольшее применение в промышленности нашли следующие методы синтеза золь кремниевой кислоты: нейтрализация растворимых силикатов кислотами, ионный обмен, пептизация свежееобразованных гелей кремниевой кислоты, электродиализ, гидролиз алкилпроизводных кремния, растворение элементарного кремния, диспергирование пирогенного кремнезема. В промышленности чаще всего применяется метод ионного обмена, впервые запатентованный Бердом [5]. В литературе известны многочисленные модификации этого процесса. Основные стадии синтеза гидрозоль кремнезема с плотными частицами: получение раствора кремниевой кислоты; синтез «зародышевого» золя; выращивание частиц; концентрирование золя; модифицирование поверхности частиц [1].

Золь-гель технология позволяет вводить модифицирующие компоненты на стадии получения золя. Таким образом, получают, например, микропористые алюмосиликагели, оптически прозрачные гели алюмосиликатов, силикагели,

легированные соединениями бора, титана, германия, а также сорбенты для высокоэффективной жидкостной хроматографии. Золь-гель технология дает возможность также получать ксерогели, модифицированные органическими и неорганическими реагентами, для использования в качестве тест-средств при определении различных веществ в аналитической практике [1].

Химически модифицированный кремнезем представляет большой интерес для жидкостной хроматографии высокого разрешения, а также как носитель катализаторов [1]. Аморфная структура золь кремниевой кислоты, приготовленных различными методами, сохраняется в течение длительного времени, начало кристаллизации отмечено после двух лет старения системы. В результате развития напряжений первичные аморфные частицы распадаются на множество мелких кристаллических частиц, которые при дальнейшем старении золя растут, агрегируют, образуют структуры. Аморфный кремнезем менее заполимеризован, чем кварц, и различия в их структуре являются не качественными, а лишь количественными. На полимерную природу кремнезема указывал еще Менделеев [1].

Процессы кристаллизации, приводящие к возникновению значительных напряжений и в результате к растрескиванию изделия, ограничивают эффективное использование ряда материалов, содержащих в качестве связующего коллоидный кремнезем, при температурах более 1000-1100 °С. Адсорбционное модифицирование поверхности - один из способов регулирования агрегативной устойчивости золь и адсорбционной способности поверхности частиц кремнезема. Синтез модифицированных золь позволяет существенно расширить область применения коллоидного кремнезема. Закономерности адсорбции катионов металлов на кремнеземе при различных рН и температуре рассмотрены в ряде работ [1]. Проведение процесса возможно как в кислой, так и в щелочной среде. Фундаментальные исследования рассмотренных выше процессов золь-гель технологий синтеза материалов на основе наноразмерного кремнезема проводятся в Российском химико-технологическом университете им. Д.И.Менделеева [1].

1.2 Методы получения водных золей кремнезема

Фроловым, Хоркиным, Лебедевым и др. был предложен технологический процесс получения концентрированных устойчивых золей кремнезема [12], стабилизированных гидроокисью аммония, состоящий из следующих основных стадий, (рис.1.1):

1. Подготовка сырья: а) получение жидкого стекла из силикатной глыбы; б) получение раствора силиката натрия.
2. Ионообменный процесс: а) получение раствора серной кислоты; б) получение кремниевой кислоты в водном растворе; в) регенерация катионита.
3. Стабилизация золя кремниевой кислоты: а) подщелачивание; б) термостабилизация.
4. Рост частиц.
5. Концентрирование золя с помощью ультрафильтрации.
6. Ионообменная очистка золя кремнезема от щелочных катионов и стабилизация гидроокисью аммония.
7. Затаривание.

Процесс получения 30%-ного (по SiO_2) жидкого стекла осуществляется в автоклавах, в которые из мерника воды подается конденсат. После загрузки всех компонентов подается острый пар.

Разварка силикатной глыбы производится при давлении пара 392 кПа в течение трех часов. Полученное жидкое стекло продавливается в сборник стекла и разбавляется конденсатом до 3–4 % раствора в расчете на SiO_2 масс.%. Для лучшего перемешивания в этот аппарат барботируется азот. Полученный разбавленный раствор силиката натрия проходит через фильтры грубой и тонкой очистки и собирается в сборнике разбавленного стекла.

Осветленный раствор жидкого стекла пропускается через H^+ -катионит в колонне с ионообменной смолой марки КУ-28. При этом образуется кремниевая кислота. Раствор кремниевой кислоты с $\text{pH}=2,8\text{--}3,0$ собирается в сборнике кремниевой кислоты.

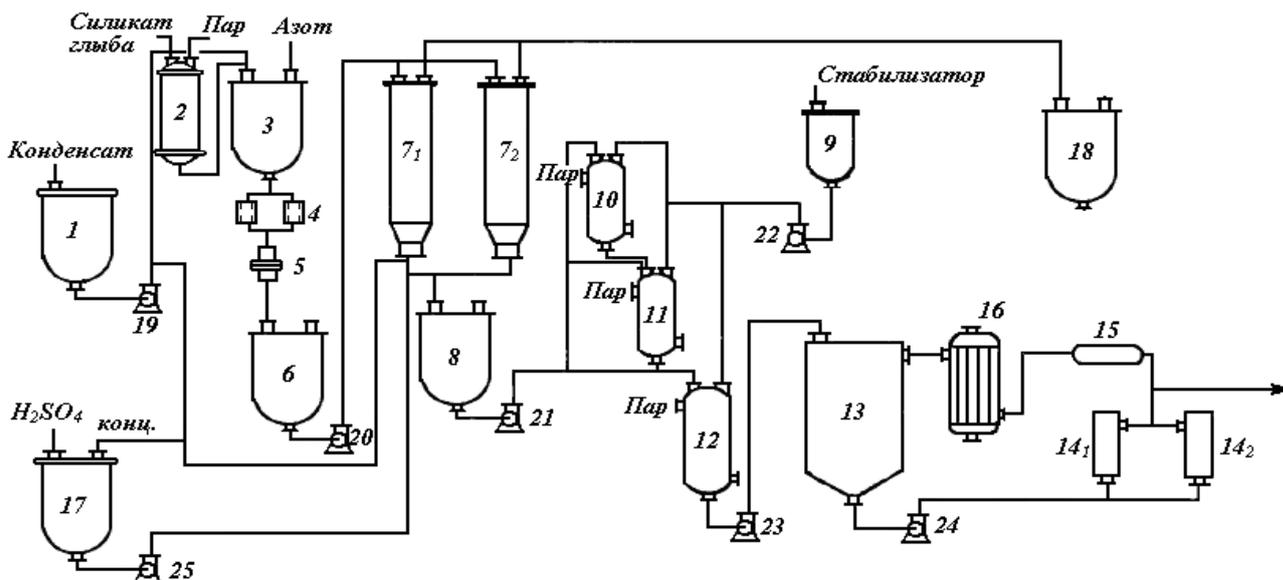


Рис. 1.1 – Технологическая схема опытной установки для получения концентрированных устойчивых золь кремнезема: 1 – мерник воды; 2 – автоклав; 3 – сборник 30 % стекла; 4 – фильтры грубой очистки; 5 – фильтры тонкой очистки; 6 – сборник разбавленного стекла; 7_{1,2} – катионообменные фильтры; 8 – сборник кремниевой кислоты; 9 – мерник стабилизатора; 10-12 – реакторы роста частиц; 13 – сборник золя; 14_{1,2} – фильтры; 15 – ультрамембранный фильтр; 16 – теплообменник; 17 – емкость приготовления раствора H_2SO_4 ; 18 – нейтрализатор для Na_2SiO_4 ; 19-25 – дозирочные насосы

После увеличения рН подачу силиката натрия в колонну прекращают, остатки жидкости удаляют из колонны с помощью продувания катионита азотом. Катионит промывают конденсатом, и промывные воды направляют в сборник стекла для разбавления концентрированного жидкого стекла.

Регенерацию катионита производят 6-8%-ным раствором серной кислоты. Подача раствора серной кислоты осуществляется до выравнивания концентраций на входе и выходе ионообменной колонны.

Промывные воды, содержащие сульфат натрия и серную кислоту, сливаются в нейтрализатор. После регенерации смола промывается конденсатом до отсутствия сульфат-ионов, промывные воды сливаются в емкость для приготовления раствора серной кислоты. Получение золя-затравки осуществляется в реакторе при подаче части кислого раствора и раствора стабилизирующей гидроксиды (калия, натрия, лития или аммония) из мерника стабилизатора.

Раствор кремниевой кислоты с $\text{pH}=7,5-8,0$ подвергается термообработке при постоянном перемешивании. В результате величина pH достигает значений $9,0-9,5$. Процесс роста частиц осуществляется последовательно в реакторах в несколько этапов. Рост частиц золя-затравки осуществляется в одном из реакторов. Полученный при этом золь используется в качестве затравки для дальнейшего роста частиц в следующем реакторе. Показатель pH при этом поддерживается в пределах $9,5-10,0$. В конце процесса для понижения pH до $8,5-9,5$ подается кислый питатель. Частично сконцентрированный или разбавленный золь перекачивается насосом в сборник золя и далее поступает на ультрафильтрацию, где концентрируют золь до $40\% \text{ SiO}_2$ и выше. Концентрированные золи, стабилизированные гидроокисями щелочных металлов, подвергают дополнительной деионизации, пропуская через H^+ -катионит. Конечный золь разливают в полиэтиленовые бутылки.

Для изучения возможности концентрирования золь кремнезема методом ультрафильтрации исследовали мембраны разных типов [28]. Исследовали диапазон давлений от 1 до 4 кг/см^2 . Исходные кремнезоли получали пропусканием разбавленного раствора силиката натрия, содержащего $3,5 \text{ масс.}\% \text{ SiO}_2$, через слой катионообменной смолы (H-катионит). Исследованы проницаемости и селективности по коллоидному кремнезему и катиону Na^+ различных мембран: ацетатцеллюлозных мембран с диаметром пор $180-200 \text{ \AA}$ типа УАМ-200 и мембран из сополимеров азотсодержащих гетероциклических виниловых соединений типа MB1-10. Было показано, что метод ультрафильтрации позволяет получить концентрированные стабильные водные золи с содержанием SiO_2 до $45 \text{ масс.}\%$.

Липкинд, Дрожженников, Бурылов и др. получали золь кремнезема электродиализным методом [11]. Процесс получения золя кремниевой кислоты электродиализным методом заключается в следующем (рис. 1.2): кварцевый песок подается в емкость (1) с рабочим раствором едкого натра. Полученная пульпа подается в автоклав, где под воздействием высокой температуры происходит растворение SiO_2 . Раствор жидкого стекла с нерастворившимся песком

сбрасывается из автоклава в емкость (2), откуда подается на фильтр-пресс для фильтрации жидкого стекла, которое поступает в емкость (3). Затем смесь подают в емкость (16), где приготавливается рабочий раствор жидкого стекла для электродиализатора, направляемый в емкость (17). Рабочие растворы из (16) и (17) заливаются в соответствующие камеры электродиализатора, откуда золь кремниевой кислоты сливается в емкость (6) и подается на упаривание в испаритель, затем сливается в емкость (9) для хранения готового продукта.

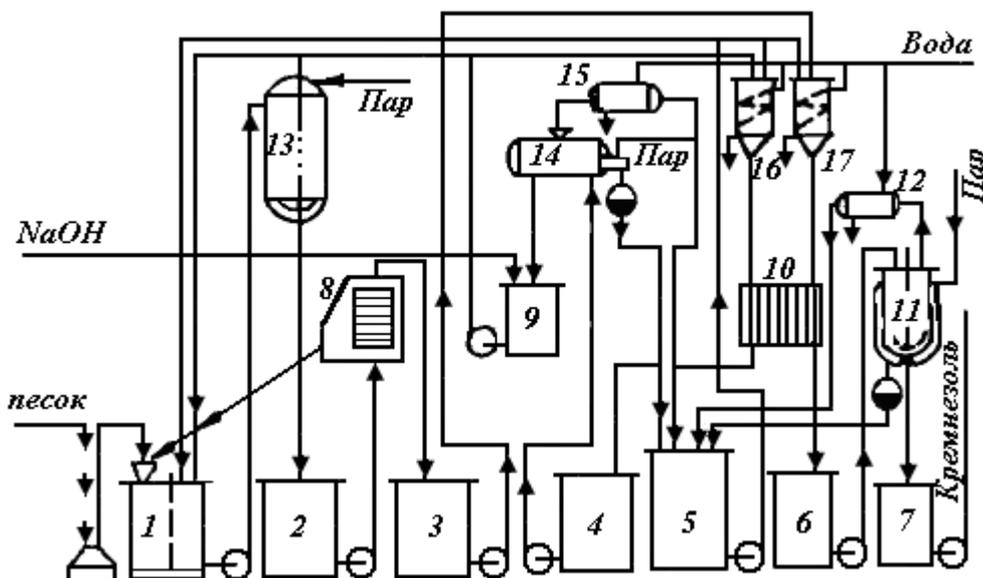


Рис. 1.2 – Принципиальная схема производства золя кремнезема электродиализным методом: 1 – емкость приготовления песчано-щелочной пульпы; 2 – емкость сбора жидкого стекла; 3 – емкость сбора фильтрованного жидкого стекла; 4 – емкость сбора слабого раствора едкого натра; 5 – емкость сбора конденсата; 6 – емкость сбора слабого золя кремниевой кислоты; 7 – емкость сбора конечного продукта; 8 – фильтр-пресс; 9 – емкость сбора концентрированного раствора едкого натра; 10 – электродиализатор; 11 – испаритель золя кремниевой кислоты; 12 – конденсатор; 13 – автоклав варки жидкого стекла; 14 – испаритель раствора едкого натра; 15 – конденсатор; 16 – емкость приготовления рабочего раствора жидкого стекла; 17 – емкость приготовления раствора едкого натра

Одним из преимуществ электродиализного метода получения золя кремниевой кислоты по сравнению с методом ионитного декатионирования является отсутствие сточных вод.

Фролов, Гродский, Клещевникова и др. занимались разработкой технологии получения золя SiO_2 на основе использования раствора сравнительно деше-

вых солей, таких как силикат натрия [12]. Раствор силиката натрия пропускают через слой сильнокислотного катионита в H^+ -форме. В процессе ионного обмена катионит переходит в натриевую форму. На выходе из ионообменных аппаратов получают золи с $pH=3,0-3,5$.

Для регенерации ионитов процессы ионного обмена и электродиализа осуществляют в одном аппарате. При этом протекают следующие процессы:

1. Ионный обмен.
2. Электромиграция ионов H^+ и Na^+ в ионообменной смоле, приводящая к ее регенерации.
3. Электродиализ исходных растворов.

Получение золь осуществляется в ячейке регенерации ионообменных смол. Исходным раствором являлся водный раствор силиката натрия.

Оптимальным условиям получения золь гидроокиси кремния отвечает следующий режим: напряжение между электродами 42,6 В; толщина слоя катионита 0,7 см; концентрация серной кислоты в анодной камере 0,075 г-экв/л; начальная концентрация щелочи в катодной камере 0,04 г-экв/л; скорость отбора гидроокиси натрия 18 мл/мин; скорость подачи 7%-ного раствора Na_2SiO_3 10 мл/мин. Золь SiO_2 на выходе из аппарата имел $pH=2,7$. Концентрация золь оксида кремния составляла 3,45 %.

Оптимальным условиям проведения процесса будет отвечать достижение равенства скоростей реакций ионного обмена и электрохимической регенерации ионитов.

Рябенко, Кузнецов, Шалумов и др. [10] рассматривали один из методов получения синтетического золь кремнезема особой чистоты, основанный на гетерогенном гидролизе тетраэтоксисилана (ТЭОС) с последующим концентрированием образующегося золь поликремниевых кислот и термообработкой концентрированных золь.

Гидролиз осуществляли в изотермических условиях на установке, представляющей тонкостенный металлический аппарат (емкость 3 л) с мешалкой, имеющей переменное число оборотов. Постоянство температуры процесса

обеспечивалось автоматически с помощью термостата U-10. Скорость процесса гидролиза принимали равной скорости убывания концентрации ТЭОС.

На основании проведенных исследований по получению золей кремнезема в периодическом варианте, а также с учетом оптимальных параметров процесса гетерогенного гидролиза ТЭОС в щелочной среде был разработан непрерывный процесс получения золей кремнезема, обладающих повышенной устойчивостью (более 4 лет).

Одним из основных процессов, происходящих при получении золей кремнезема, является нуклеация кремнекислоты. Для регулирования параметров этого процесса, а также характеристик конечного продукта целесообразно использовать методы численного моделирования.

Агрегативно устойчивые и концентрированные золи кремнезема находят применение в качестве наполнителей, связующих, компонентов тонкослойных покрытий за счет их перехода в ксерогели, параметры пористой структуры которых определяют физико-химические, сорбционные и каталитические свойства кремнеземсодержащих материалов. Кроме того, золи кремнезема используются для получения пористых тел корпускулярного строения, представляющих интерес для исследования явлений сорбции и капиллярной конденсации [32].

Золи кремнезема используют как связующее на всех этапах получения керамических оболочек при литье по выплавляемым моделям [33, 34]. В частности, золь кремнезема применяют при литье стоматологических зубных протезов [35].

Для защиты литейных форм от агрессивного воздействия жидкой стали при ее разливе, уменьшения цикла обработки сталеразливочных составов, снижения нарушения ритмичности работы сталеплавильных и обжимных цехов, снижения температуры слитков и ухудшения качества заготовок изготавливают покрытия форм с введением золей кремнезема. Это позволяет получать плотное, ровное покрытие, хорошо удерживающееся на поверхности плиты, с высокой огнеупорностью и прочностью [36].

Высококонтрированные золи кремнезема применяются в качестве связующих при получении гранулированных сорбентов, носителей катализаторов формированием тонкодисперсных частиц [37]. Этому способствуют следующие особенности золь кремнезема: способность переходить в твердое состояние без токсичных газовыделений при невысоких температурах, не вызывающих подавление сорбционных и каталитических свойств, способность частиц кремнезема к поликонденсации, приводящей к образованию прочных структур.

Также золи кремнезема используются для создания позитивных материалов с приемным слоем, который должен обладать высокой физико-механической прочностью и обеспечивать проникновение компонентов обрабатываемого состава и формирование серебряных фотографических изображений [38, 39].

1.3 Получение золь и нанопорошков из гидротермальных растворов и их промышленная утилизация

В работе Акстмана Р.С. и Грант-Тэйлора Д. [26] предложен способ извлечения кремнезема, исключая применение осадителя. Предложенный метод заключается в пропускании потока гидротермального раствора через псевдооживленный слой из кварцевого песка. Мономерный кремнезем осаждается при этом из раствора на поверхности мелкодисперсных частиц, находящихся во взвешенном состоянии внутри псевдооживленного слоя. Тесты, проведенные авторами в Новой Зеландии в районе Охааки (Бродландс), показали, что пилотная установка простой конструкции может обеспечить значительное осаждение кремнезема: до 300 мг из 1 литра.

Время прохождения раствора через псевдооживленный слой было достаточно мало. Поэтому процессы полимеризации и роста коллоидных частиц не успевали достаточно развиться. В состоянии, когда частицы песка полностью покрыты аморфным кремнеземом, скорость осаждения мономерной формы кремнезема была пропорциональна поверхности частиц и разности между концен-

трацией мономерного кремнезема C_s и растворимостью аморфного кремнезема C_e :

$$-dC_s/dt = k_d \cdot (S_{bs}/V_s) \cdot (C_s - C_e), \quad (1.1)$$

где k_d - константа скорости реакции первого порядка,

(S_{bs}/V_s) - площадь растущей поверхности на единицу объема V_s суспензии.

В лабораторных условиях авторы проверили корреляцию между данными наблюдений и известными зависимостями, выражающими связь между относительной критической скоростью начала режима псевдооживления U_f , перепадом давления в псевдооживленном слое, высотой слоя H_f , пустотностью суспензии ε_f , вязкостью жидкости. Была проверена универсальная для псевдооживленных слоев связь между критической скоростью U_f и пустотностью ε_f , которую задавали уравнением [26]:

$$U_f = U_t \cdot \varepsilon_f^n, \quad (1.2)$$

где U_t - скорость свободного падения частицы песка в растворе,

n - показатель степени, зависящий от скорости движения потока, вязкости жидкости, размера частиц.

Связь между требуемым снижением концентрации кремнезема от начальной C_i до конечной C_d и высотой слоя H_f находили из уравнения (1.3):

$$H_f = (V_s/S_{bs} \cdot k_d) \cdot \ln((C_i - C_e)/(C_d - C_e)) \cdot U_t \cdot \varepsilon_f^n \quad (1.3)$$

Тесты на Охааки показали, что для обработки раствора со скважины Borehole 22 оптимальной конструкцией является колонка, диаметр которой равен высоте. Такая конструкция обеспечивала наименьшие потери тепла при обработке.

Температура обрабатываемого раствора на Охааки составляла 117-165 °С. Сосуд, в котором размещали псевдооживленный слой, был сделан из стальной трубы с внутренним диаметром 7,5 см и высотой 3 м, верх которой протяжен-

ностью 60 см был отведен под пустое пространство. Пустое пространство далее имело конусообразное расширение до диаметра 15 см. Сосуд заполняли пляжным песком с диаметром частиц 0,3 мм [26].

На входе и на выходе из сосуда были установлены пробоотборники для анализа концентрации мономерного кремнезема (рис.1.3.).

Эксперименты показали, что псевдооживленный слой эффективно извлекает кремнезем из гидротермального раствора.

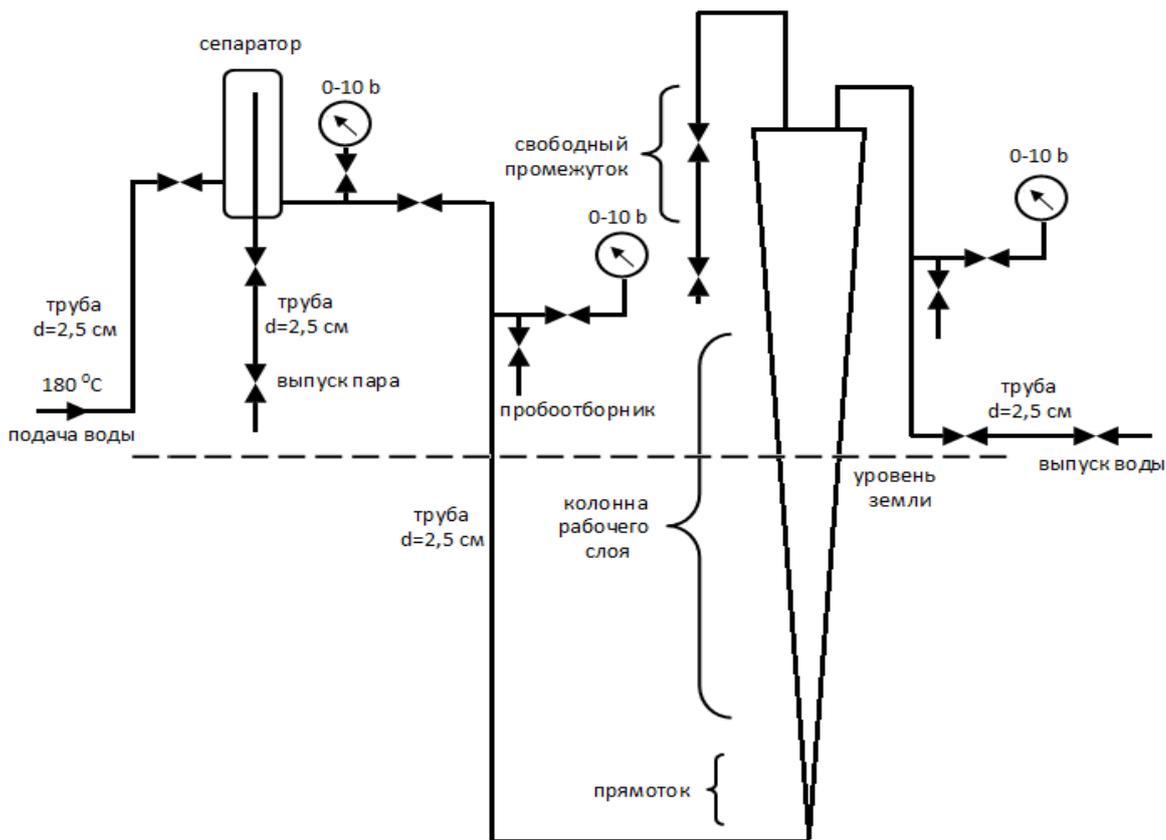


Рис. 1.3 – Схема установки извлечения кремнезема пропусканием сепарата через псевдооживленный слой кремнеземного песка

Концентрация мономерного кремнезема в обработанном растворе не превышала растворимость аморфного кремнезема более чем на 100 мг/л.

По мнению авторов, растворы с такой степенью пересыщения будут образовывать твердые отложения в малых количествах при скоростях, типичных для реальных реинжекционных операций [26].

После того как на поверхности частиц песка осаждается достаточное количество аморфного кремнезема, они должны поступать на шаровую мельницу.

Обмолот песка даст добавочный продукт-пудру кремнезема. Чистота и однородность пудры делают этот продукт привлекательным для производства стекла или пуццолана, цементной добавки, которая улучшает водонепроницаемость и прочность бетона.

Потенциальная производительность скважины Borehole 22 по кремнезему при дебите 200 т/ч и пересыщении раствора порядка 50 мг/л составляет около 170 т/год [26].

Новый подход к разработке технологии извлечения кремнезема из гидротермального раствора развит в работе Брауна и Бэйкона [27]. Авторы этой работы отмечают, что другие подходы, основанные на добавлении в раствор извести или использовании псевдоожиженного слоя, в конечном итоге не привели к созданию коммерчески рентабельной технологии. Браун К.Л. и Бэйкон Л.Дж. предложили производить из гидротермального раствора золь кремнезема. Стоимость такого продукта не только компенсирует затраты на извлечение кремнезема, но и обеспечивает прибыль.

Золь - один из самых дорогих товаров из возможных продуктов геотермального кремнезема. Он представляет концентрированный раствор коллоидного кремнезема, в котором коллоидные частицы распределены в узком диапазоне размеров, то есть удовлетворяют требованию монодисперсности.

Необходимо разработать способ получения монодисперсного золя с произвольным средним диаметром частиц и достаточно низкими концентрациями загрязняющих примесей. Подобные золи применяются при изготовлении огнеупорного цемента, лаков для силиконовых покрытий, покрытий для фотобумаги, связующих веществ для каталитических материалов.

Метод получения зольей геотермального кремнезема, предложенный Брауном и Бэйконом, включает охлаждение сепарата для осуществления нуклеации и роста коллоидных частиц определенного размера с последующей ультрафильтрацией для концентрирования золя [27]. Удаление загрязняющих примесей проводится с помощью диафильтрации.

Процесс ультрафильтрации разработан с учетом опыта, накопленного в сыро-молочной промышленности Новой Зеландии. Для проведения ультрафильтрации выбраны ультрафильтрационные (УФ) мембраны.

Концентрация кремнезема в сепарате высокотемпературных месторождениях всегда высока. К числу таких месторождений относятся: Вайракей, Каверау (Новая Зеландия), Отаки (Япония), Сьерро-Приетто (Мексика), Дикси-Валлей, Солтон-Си (США), Рейкьянесс (Исландия), Монте-Амиато (Италия) и Мутновское месторождение (Южная Камчатка, Россия), (табл. 1.1 а, 1.1 б).

На этих месторождениях для успешного извлечения химических соединений необходимо предварительное удаление кремнезема, засоряющего поверхность сорбентов и препятствующего охлаждению сепарата из-за риска роста твердых отложений в скважинах, трубопроводах, теплообменниках и т.д.

Таблица 1.1а – Химический состав гидротермальных растворов различных гидротермальных месторождений [5]

Компоненты, мг/л	Вайракей, Новая Зеландия, мг/л	Отаки, Япония, мг/л	Сумикава, Япония, мг/л	Онума, Япония, мг/л	Сьерро-Приетто, Мексика, мг/л	Дикси-Валлей США, мг/л	Солтен-Си, США, мг/л
pH	8,4	7,70	7,5	-	-	9,2-9,44	5,2
Al ³⁺	0,35	0,31	2,4	1,3	-	-	-
Li ⁺	11	-	-	-	26	2,95	245
K ⁺	185	321	70	54,6	1863	87,3	14300
Na ⁺	1190	1640	348	391	7777	578	-
NH ₄ ⁺	-	-	-	-	-	-	-
Ca ²⁺	23	17,3	-	13,4	404	10,15	-
Mg ²⁺	0,004	0,04	<0,1	0,77	-	0,028	68
Fe ²⁺	-	0,02	-	-	-	-	1300
Fe ³⁺	-	-	0,03	0,03	-	-	-
Cl ⁻	2100	2710	550	566 + 3,4 (F)	14488	617	-
HCO ₃ ⁻	13	32,3	46	31,7	90	97	-
CO ₃ ²⁻	-	-	-	-	-	64	-
SO ₄ ²⁻	32	129	106	205	-	265	-
H ₂ BO ₃ ⁻	-	-	-	-	-	-	-
H ₃ BO ₃	28 (B)	-	237 (B) + 14 (As)	-	-	-	300 (B)
SiO ₂ (общая)	560	977	860	512	1138	591	506

Таблица 1.1б – Химический состав гидротермальных растворов различных гидротермальных месторождений [5]

Компоненты, мг/л	Мэмос Лэйкс, США, мг/л	Рейкьянесс, Исландия, мг/л	Кизилдере, Турция, мг/л	Монте-Амиато, Италия, мг/л	Челекен, Туркмени- стан, мг/л	Мутнов- ское место- рождение, Россия, мг/л	Паужет- ское место- рождение, Россия, мг/л
pH	-	7,6	8,9	6,0-8,5	6,0	8,5-9,3	8,0-8,3
Al ³⁺	0,25	-	-	0,31-1,1	-	0,3	0,16
Li ⁺	1,9	7,7	-	21,9-11,0	8,5	1,6	3
K ⁺	33,0	2125	127,8	558	620	57,0	78
Na ⁺	345,0	15300	1240,25	1977	73430	239,9	736,4
NH ₄ ⁺	-	1,6	3,95	439	-	0,7	0,4
Ca ²⁺	2,1	2560	3,2	128	22942	4,0	45
Mg ²⁺	0,21	3	0,95	<0,5	3232,5	0,24	1,8
Fe ²⁺	-	-	-	1,6	18,3	0,1	0,6
Fe ³⁺	-	-	-		1,17	0,1	
Cl ⁻	235,0	29800	107,17	4135	160000	291,1	1305
HCO ₃ ⁻	-	-	2246,75	-	17,0	43,9	37,64
CO ₃ ²⁻	-	-	-	-	0,0	18,6	-
SO ₄ ²⁻	116,0	62	769,75	25,8	370,0	124,9	102
H ₂ BO ₃ ⁻	-	-	-	-	265,0	-	15
H ₃ BO ₃	As –1,3, F –12,0	12,4 (B)	24,48 (B)	41904	-	106,9	177
SiO ₂ (общая)	255,0	985	288,0	700-1040	-	650-900	300-350

Выполнен анализ существующих методов извлечения на месторождениях различного типа. В (табл. 1.2) представлены химические составы гидротермальных растворов различных месторождений, технологические методы извлечения химических соединений из жидкой и газовой фаз теплоносителей.

На месторождениях Сумикава и Онума для очистки от кремнезема применялся ввод затравочных коллоидных частиц различных гелей: Wakogel C-100, Wakogel C-200, Wakogel C-300, Kaseigel 60-75, Kaseigel 120-75, Kaseigel 300-75. На месторождении Онума проведены эксперименты с вводом затравочных частиц кремнезема, полученных выпариванием сепарата скважин Онумы, диспергированием воды в капли размером 100 мкм, высушиванием при 110 °С после предварительной промывки дистиллятом [28].

Таблица 1.2 – Методы извлечения химических соединений из гидротермальных растворов [5]

Месторождение	Извлекаемые химические соединения	Методы извлечения	Тип установки
Каверау, Вайракей, Бродландс, Новая Зеландия	SiO ₂	добавление CaO в сепарат, ультрафильтрация	пилотная установка
	As	обработка сульфатом железа для хлопьеобразования, сорбция мышьяка с предварительным доокислением гипохлоритом натрия,	пилотная установка
Охааки (Бродландс), Новая Зеландия	SiO ₂	псевдооживленный слой из мелкозернистого песка	пилотная установка
Вайракей, Бродландс, Новая Зеландия	SiO ₂	катионные полимерные флокулянты Zetag, анионные полимерные флокулянты, Magnafloc, FeCl ₃ , Ca(OH) ₂ , полиалюминий хлорид, MgCl ₂ , CaCl ₂	лабораторная установка
Сумикава, Северная Япония	SiO ₂	азотсодержащие катионные поверхностно-активные ПАВ: хлорид диметилдиариламмония, метаакрилдиметиламиноэтилметил хлорид	лабораторная установка
Сумикава, Онума, Япония	SiO ₂	ввод центров роста - коллоидных частиц кремнезема – добавлением геля кремнезема или гидротермального раствора	лабораторная, пилотная установка
Отаки, Япония	H ₂ S (из газовой фазы)	адсорбция неорганическими материалами, сжигание сероводорода; 2) окисление сероводорода термофильными микроорганизмами; 3) биохимический реактор для получения серной кислоты	пилотные установки
Сьерро-Приетто, Мексика	SiO ₂	добавление коагулянта CaO в сепарат	пилотная установка
	KCl - NaCl	испарение, кристаллизация, флотация	пилотная установка
	SiO ₂	флокулянты серии Magnifloc, Calgon, Separan, Purifloc	лабораторная установка
Дикси-Валлей, США	SiO ₂	добавление MgCl ₂ в сепарат, затем микрофильтрация мембранами с диаметром пор 1 мкм	лабораторная, пилотная установки
Мэмос Лэйкс, США	SiO ₂ (коллоидный раствор)	обратный осмос, ультрафильтрация, ввод коагулянтов (соли)	пилотные установки
	Cs, Rb, Li	обратный осмос, ультрафильтрация, ионный обмен	пилотные установки
Рейкьянесс, Исландия	SiO ₂	рециркуляция шлама, прошедшего электромагнитную обработку	промышленное производство
	NaCl	испарение, кристаллизация	
	CO ₂ (из газовой фазы)	сепарация газов, охлаждение, конденсация,	

Продолжение таблицы 1.2

Кизилдере, Турция	SiO ₂	ввод осадителей: Ca(OH) ₂ , CaO, CaCO ₃ , CaSiO ₃	лабораторная установка
Монте-Амиато, Италия	SiO ₂	коагуляция (Ca(OH) ₂ , CaCl ₂), флокуляция	лабораторная установка
Лардарелло, Италия (газовая фаза)	H ₃ BO ₃ (борная кислота)	конденсация пара, концентрирование конденсата, фильтрование, кристаллизация, центрифугирование	промышленное производство
	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O (боракс)	конденсация пара, добавление карбоната натрия, концентрирование конденсата, фильтрование, кристаллизация, центрифугирование	промышленное производство
	NH ₄ HCO ₃ (бикарбо-нат аммония)	выпаривание конденсата пара и получение газов, насыщенных аммонием; конденсация газов и получение аммонийного раствора; выпаривание из конденсата пара CO ₂ , очистка его от H ₂ S в абсорбционных башнях растворами перманганата натрия и калия; барботирование CO ₂ через аммонийный раствора для проведения реакции с получением бикарбоната аммония.	промышленное производство
Лардарелло, Италия (газовая фаза)	S	получение неконденсирующихся газов выпариванием конденсата пара; смешение с воздухом и окисление кислородом воздуха до элементарной серы в абсорбционных башнях в присутствии массы катализатора – оксидов железа; промывка аммонийным раствором для очистки от сульфатов; извлечение серы органическим раствором и получение хлопьев серы в флокуляторе	промышленное производство
Челекен Туркменистан	Br, J	дегазация, конденсация, сорбция	промышленное производство
Мутновское месторождение Камчатка, Россия	SiO ₂	коагуляция, флокуляция, электрокоагуляция, низкотемпературное концентрирование, баромембранное фильтрование	лабораторная установка
Паужетское месторождение Камчатка, Россия	SiO ₂	использование коагуляции (известь), баромембранное фильтрование	лабораторная установка

Сотрудниками Центрального исследовательского института компании Митсубиси корпорэйшн и сотрудниками Даидо кемикл корпорэйшн под руководством Акиры Уеды были проведены серии экспериментов по извлечению кремнезема с использованием катионных реагентов. Для извлечения кремнезема из пересыщенного сепарата геотермальной станции Сумикава (Северная Япония) были опробованы два типа азотнесущих катионных поверхностно-

активных веществ (ПАВ): дисперсный хлорид диметил-диарил-аммония и сложноэфирный хлорид метакрил-диметил-амино-этилметила.

В работе Уртадо, Меркадо и Гамино Х. [45] приведена схема пилотной установки для обработки гидротермального сепарата известью с целью осаждения коллоидного кремнезема и представлены результаты ее испытания. Она работала в условиях геотермальной электрической станции на Сьерро-Прието (Мексика) в проточном режиме с расходом 1 кг/с. Химический состав гидротермального раствора формируется в результате смешения морской воды и речной воды Колорадо и взаимодействия с высокотемпературными породами геотермальной системы [30,31].

Осаждение кремнезема из сепарата скважин Сьерро-Прието проводилось в лабораторных условиях с вводом флокулянтов серии Magnifloc, Calgon, Separan, Purifloc. По сравнению с известью для осаждения кремнезема требуются меньшие концентрации флокулянтов.

Однако стоимость флокулянтов велика, в результате чего обработка сепарата известью может оказаться в ряде случаев дешевле.

В Новой Зеландии Розбаумом Х.П. и Андертоном Б.Х. была испытана пилотная установка для осаждения кремнезема из гидротермального сепарата аналогичная той, что испытана в Мексике [32]. Химический состав сепарата на месторождениях Новой Зеландии сильно отличается от Сьерро-Прието: содержание кальция в нем в 15-30 раз меньше, общая минерализация гораздо ниже. Поэтому для эффективного осаждения кремнезема потребовалось значительно большее количество извести, чем на Сьерро-Прието.

В России на основе экспериментов с сепаратом Мутновской и Паужетской ГеоЭС (южная Камчатка) разработан ряд методов извлечения кремнезема: с вводом коагулянтов, флокулянтов, низкотемпературным концентрированием и с использованием мембранных фильтров. В качестве коагулянтов применялись гашеная известь, хлористый кальций, сернокислый алюминий, хлорное железо, морская вода, смеси гашеной извести и морской воды, в качестве флокулянтов – полидиаллилдиметиламмоний хлорид, Multifloc-231, высокомолекуляр-

ные катионные полиакриламиды Zetag 7689, Zetag 7623 и Praestol 854BC. Разработан способ осаждения кремнезема электрохимической коагуляцией, который предполагает ввод в водный раствор катионов металлов за счет растворения алюминиевого или железного анода при пропускании постоянного электрического тока [33-37]. Разработаны способы утилизации извлеченного материала для производства сорбентов для газовой хроматографии и для очистки природных и сточных вод от нефтепродуктов, для получения силикатов металлов, в качестве добавок в портланд-цемент для повышения прочности бетона, в качестве исходного сырья для синтеза жидкого стекла [30-41].

Извлечение химических соединений из сепарата высокотемпературного теплоносителя требует предварительного извлечения кремнезема, так как он загрязняет поверхность сорбента и внутреннюю поверхность аппаратов технологической линии извлечения.

Удаление кремнезема из сепарата – обязательная часть технологии извлечения химических соединений на Солтон-Си и других высокотемпературных месторождениях. С разработки технологии извлечения кремнезема необходимо начинать работу по извлечению полезных химических компонентов. Перспективными для извлечения кремнезема являются методы, связанные с применением мембранных фильтров и фильтровальных устройств, исключаящие затраты на большое количество реагентов-осадителей.

Возможность использования полученного аморфного кремнезема определяется его физико-химическими характеристиками. АТК применяется в силикатной, химической и других отраслях промышленности для производства разнообразных технических продуктов: бумаги, резины, жидкого стекла, цемента, адгезивных средств, сорбентов, катализаторов и т.д. К числу физико-химических характеристик относятся: плотность, концентрация примесей, диаметр, площадь и объем пор, концентрация силанольных групп на поверхности, коэффициент отражения света поверхностью, сорбционная способность по поглощению органических жидкостей и т.д. Применение кремнезема в качестве промышленного сырья позволяет получать

дополнительную прибыль за счет его реализации и повысить потребительскую стоимость очищенного сепарата, в итоге увеличивается экономическая эффективность геотермального энергопроизводства в целом.

Вайтскервер и сотрудники предложили использовать шлам осажденного кремнезема для изготовления бетона [46]. Высушенный шлам смешивается с цементом, смесь активизируется водой. Если в качестве цемента выбирается портландцемент, то предпочтительное массовое отношение доли сухого шлама к цементу от 2:1 до 3:1. Если повышенная прочность бетона не обязательна, массовое отношение может быть доведено до 9:1. Предпочтительная весовая доля воды в смеси составляет 40 %, включая воду в высушенном шламе, содержание которой может достигать до 10-30 вес.%. После 60 дневного выдерживания прочность бетона достигает до $3000 \text{ psig} = 20,64 \text{ МПа}$. Предложенный способ был усовершенствован, и позволил получать высокопрочный бетон при весовом отношении шлама к портландцементу от 3:1 до 12:1.

Наиболее значительное развитие способы извлечения и использования геотермального кремнезема получили в серии изобретений Росса Харпера (Tasman Pulp&Paper Co., Limited, Окленд, Новая Зеландия), Джеймса Йоханстона (Университет Веллингтона, Новая Зеландия) и Николаса Вайсмана (Geochemistry Research Limited, Веллингтон) [47-50]. В изобретениях предложены способы получения новых типов аморфного кремнезема и несколько уникальных способов использования этих типов кремнезема. Реализация способов извлечения кремнезема, указанных в изобретении, позволит повысить эффективность использования геотермальной энергии за счет снижения температуры реинжекции сепарата. Еще одна цель изобретений – устранить или замедлить неконтролируемое формирование твердых отложений кремнезема или других соединений в теплооборудовании.

Кремнезем осаждается в виде третично агрегированных частиц гидратированного аморфного кремнезема типа 1, 2 или 3 [51-53]. Осажденный дисперсный материал имеет большую удельную поверхность, высокий показатель поглощения масла и высокий коэффициент отражения света. Трехмерная микро-

структура осажденного материала представляет собой соединенные цепочки частиц кремнезема. Осажденный материал может быть использован как добавка в производствах бумаги, красок, резины, пластмассы, загустителей и адсорбентов.

В изобретениях [51-53] указаны специальные способы использования кремнезема в качестве наполнителя, пропитывающего вещества и покрытия для бумаги. Было обнаружено, что бумага, которая была покрыта или пропитана кремнеземом, полученным способами указанного изобретения, имела существенно улучшенные показатели, такие как непрозрачность и удерживание чернил. Другие области применения кремнезема, полученного способами, описанными в изобретениях [51-53], в которых он имеет преимущества: в качестве наполнителя, для производства резины, красок, пластических материалов, цемента и цементных композиций, таких как бетон, и для адгезивных материалов. Новые типы кремнезема также находят широкое применение как сорбенты, особенно, в связи с использованием сельскохозяйственных удобрений и других материалов, которые необходимы почве, или добавок в почвы со специальными заранее заданными сорбционными характеристиками.

Авторы изобретений [54-56] выполнили эксперименты по изготовлению образцов печатной бумаги, изделий из цемента и краски с добавками кремнезема Типа 1, 2 и 3, осажденного по указанным принципиальным схемам с различными параметрами. Весовую долю добавки кремнезема изменяли и осуществляли поиск значения, при котором улучшение характеристик конечного продукта было максимальным. В (табл. 1.3) приведены для сравнения показатели улучшения свойств бумаги после добавления обычного кальцинированного клея в количестве 1,7 вес.% и кремнезема в количестве 1,8 вес.%, полученного на пилотной установке [54-56].

Особенно неожиданным результатом экспериментов было улучшение яркости и непрозрачности бумаги. По сравнению с кальцинированным клеем кремнезем сильнее улучшает эти характеристики, хотя клей специально производится для подобных целей. При испытаниях оказалось, что требуется в два

раза большее количество кальцинированного клея, чем кремнезема, чтобы достичь того же качества печати.

Кремнезем, использованный в качестве добавки, обеспечил улучшение прочности на растяжение и на разрыв вулканизированной резины, причем в большей степени, чем традиционный коммерческий кремнезем.

Таблица 1.3 – Изменение свойств бумаги для печати при добавлении кремнезема [3]

Характеристика	Кремнезем типа 1	Кальцинированный клей
Яркость (отн. ед.)	+1,7	+1,4
Непрозрачность (отн. ед.)	+1,7	+1,1
Пористость	+15 %	0 %
Шероховатость верхней стороны	-10 %	0 %
Прочность на разрыв	- 10 %	- 9 %
Прочность на растяжение	- 6 %	0 %
Коэффициент трения	+ 41 %	н.о.
Намокаемость бумаги “print through”	- (25-30) %	- 20 %

Заметное улучшение характеристик продукта отмечено при использовании кремнезема в смеси с портландцементом при изготовлении бетона. Весовая доля кремнезема по отношению к цементу составляла от 0 до 7 %. Зарегистрировано увеличение прочности бетона на сжатие: в образцах с 7 дневной выдержкой на 10 % при добавке 5 вес. % кремнезема, и на 14,5 % при добавке 7 вес. %; в образцах с 28 выдержкой на 12 % при добавке 5 вес. % кремнезема, и на 14 % при добавке 7 вес. %.

Еще один необычный способ использования кремнезема для производства силана и карбида кремния предложил Харада Джунзо [57,58]. Пудра кремнезема, извлеченного из гидротермального сепарата, смешивается с пудрой металлического магния, подвергается нагреву и переводу в силицид магния. Силицид магния реагирует затем с органической кислотой для получения силана.

С целью получения карбида кремния SiC геотермальный кремнезем смешивают с угольной сажей и подвергают термообработке в инертной атмосфере.

Преимущество способа заключается в возможности получения образцов карбида кремния с малым диаметром и небольшими различиями в длине.

Основные запатентованные технические приемы осаждения кремнезема из гидротермального сепарата, которые получили развитие—добавление осадителей и фильтрование.

На ГеоЭС Вайракей и Каверау в Новой Зеландии есть опыт получения на коммерческой основе кремнезема, который по физико-химическим характеристикам приближается к синтетическому кремнезему, применяемому в производстве высококачественной бумаги, и вполне конкурентно способен с ним [59-60]. Содержание кремнезема SiO_2 в сепарате новозеландских скважин доходит до 1000 мг/кг. Сепарат, представляющий смесь от нескольких скважин на Вайракей 26А, 26В, 76, 80, 107 и 108, имеет следующий химический состав (мг/кг): SiO_2 - 560, Na^+ - 1190, K^+ - 185, Li^+ - 11, Rb - 2, Cs - 2, Ca^{2+} - 23, Cl $^-$ - 2100, SO_4^{2-} - 32, В - 28, As - 4, HCO_3^- - 13, Fe - 0,35, Mn - 0,01, Mg - 0,004, Be - 0,00005, pH = 8,4 (20 °С). В составе водного сепарата со скважины 22 на участке Бродланд севернее Вайракей концентрация SiO_2 достигает 900 мг/кг.

Мощность ГеоЭС на Каверау - 157 МВт. Извлечение кремнезема по проектным расчетам позволит получать дополнительно до 16 МВт электрической и до 180 МВт тепловой энергии за счет снижения температуры реинжекции со 130 до 40 °С. Для этого поток сепарата с расходом 3500 т/час направляется в систему первичных теплообменников бинарной установки, где его температура понижается со 130 до 87 °С, а тепло передается рабочему телу газовой турбины мощностью 16 МВт. На следующей стадии проводится извлечение кремнезема с понижением его общего содержания до растворимости аморфного кремнезема C_e . Падение температуры сепарата при этом предполагается незначительным с 87 до 85 °С. Кремнезем извлекается в ценной форме и его физико-химические характеристики соответствуют требованиям, предъявляемым к силикатным добавкам при производстве бумаги высокого качества.

Новозеландская компания по продаже древесины Fletcher Challenge Ltd. (FCL) совместно с дочерней компанией Tasman Pulp&Paper Co. Ltd. успешно

разработали технологию получения геотермального кремнезема, потребителем которого может быть крупнейшая бумажная фабрика Тасмании, рядом с Каверрау. Технология опробована на месторождениях Вайракей и Каверрау. На пилотной установке с расходом 1 кг/с в Каверрау переработано за год 30 тыс. тонн сепарата и получено 30 т геотермального кремнезема. Осажденный кремнезем обладает достаточной чистотой, химический состав высушенного кремнезема на Вайракей был следующим (вес.%): SiO_2 - 98,7, Al_2O_3 - 0,33, Fe_2O_3 - 0,01, CaO - 0,32, Na_2O - 0,37, K_2O - 0,19, As – 0,00041. Размер частиц кремнезема находится в диапазоне 15,0-20,0 нм, удельная поверхность - 54-155 м²/г. Потенциальная мощность по производству геотермального кремнезема на Вайракей 7500 т/год, на Каверрау - 3000 т/год, что обеспечит прибыль на Вайракей - US\$ 9,75 млн./год и на Каверрау - US\$ 3,9 млн./год. По проекту на Вайракей после извлечения кремнезема сепарат через систему вторичных теплообменников передает 180 МВт тепла потоку речной воды с расходом 12600 т/ч и нагревает ее до температуры 38 °С. В итоге сепарат охлаждается до температуры 40 °С и закачивается в резервуар через реинжекционные скважины. Становится доступным ценное минеральное сырье-литий Li, получение которого до извлечения кремнезема затруднено из-за засорения иммобилизационных материалов, с помощью которых адсорбируется литий. Потенциальная прибыль от производства лития на Вайракей составляет \$18 млн./год. Количество лития, которое планируется извлекать - 300 т/год. С учетом этого получит развитие комплексный (интегрированный) подход к использованию добытого геотермального теплоносителя, что повышает его стоимость.

1.4 Рынок кремнезема

Осажденный кремнезем и золь кремнезема являются ценным сырьем, имеющим большой рынок сбыта. Общая мировая потребность в аморфном кремнеземе составляет порядка 1 млн. тонн.

Наибольшими промышленными возможностями по производству золей кремнезема обладают американские фирмы Degussa, Rhone-Poulenc, PPG, Akzo-PQ и Huber. Ожидается, что увеличение рынка обувной промышленности и рынка автомобильных шин в Азии приведет к росту потребности в кремнеземе. Приблизительно 57% глобального потребления осажденного кремнезема используется как добавка в производстве резины. Около 47% этого используются для производства автомобильных шин, а оставшиеся 53% применяются для производства обуви и других резиновых изделий [40].

На Североамериканском рынке наполнителей естественные материалы пользуются большим спросом, чем искусственно полученный осажденный кремнезем. Производство осажденного кремнезема в США составляет около 145,000 тонн SiO_2 [41]. При искусственном производстве осажденного кремнезема обычно используют силикат щелочного металла и серную кислоту. Кварцевый песок является кремнесодержащим материалом, из которого получают силикат щелочного металла [42]. Приблизительные промышленные возможности и область специализации производителей США по осажденному кремнезему указаны в (табл. 1.4). Эти данные указывают на прирост промышленных возможностей около 33%. Осажденный кремнезем используется в США в эластомерах, аккумуляторных батареях, продовольственных продуктах и здравоохранении, сельскохозяйственных продуктах, для производства антивспенивающих веществ и катализаторов. Одним из самых крупных направлений применения кремнезема является его использование для производства эластомеров, поскольку добавление кремнезема улучшает характеристики сопротивления автомобильной шины скольжению по сравнению с углеродными материалами.

Мировое потребление соединений кремнезема составило около 44,000 тонн фирмами DuPont, Akzo Nobel, Nalco, и Bayer, некоторым узко специализирующимся производителям, например, Nissan [41]. США использует большую часть кремнеземной продукции в целлюлозно-бумажной промышленности, тогда как в Азии кремнезем больше применяется для производства полированных кремниевых плат.

Таблица 1.4 – Ежегодное производство осажденного кремнезема в США [41]

Производитель	Производство год (тыс. тонн SiO ₂)	Увеличение производст- ва, (тыс. тонн SiO ₂)	Специализация Производителя
Degussa	31,75	11,8	Батареи, изоляция, Катализаторы
J.M. Huber	54,4	нет данных	Пищевая промышленность, зубная паста, шины
PPG	86,2	13,6	Резина, сельское хозяйство, бумага
Rhone-Poulenc	20	20	Шины противоскольже- ния, зубная паста

Производство в США золой кремнезема составляет около 20,150 тонн SiO₂. Приблизительные промышленные возможности и специализация производителей США по золю кремнезема указаны в (табл. 1.5). Эти данные указывают на увеличение производства на 40% [41].

Золь кремнезема используется в США в целлюлозно-бумажной промышленности, производстве керамики, плат для электроники, катализаторов. В целлюлозно-бумажной промышленности коллоидный кремнезем применяется для улучшения свойств бумаги, помогает в волоконном удержании чернил и фильтрации [42].

В международной торговле осажденным кремнеземом для США импорт из Европы составляет 5,7 тысяч тонн и 12,7 тысяч тонн экспорта преимущественно в Канаду и Мексику. Торговля золом кремнезема ограничена из-за высокого водосодержания, которое делает дальнюю транспортировку экономически невыгодной. США экспортирует продукты, сделанные из коллоидного кремнезема, преимущественно в Канаду [41].

В США цены на осажденный кремнезем меняются в значительной степени (от \$1 до \$4,5 за кг) в зависимости от области его применения. Область промышленного использования в свою очередь зависит от дисперсности и химической чистоты кремнезема.

Джонсон [62] считает, что золь кремнезема, пригодный для хроматографии, оценивается до \$7,5 за кг. Тем не менее, Смарт [41] считает, что очень чистый кремнезем (силикагель) используемый в жидкостной хроматографии

высокого давления, был оценен от \$4,00 до \$7,00 за грамм на западноевропейских рынках.

Таблица 1.5 – Ежегодное производство коллоидного кремнезема в США [42]

Название фирмы	Производство (тыс. тонн SiO ₂)	Историческое и запланированное увеличение	Специализация производителя
Akzo Nobel	4,5 – 5	Запланирован новый завод	Специальный неорганический коллоидный кремнезем
Applied Research	4	Запланирован новый завод	
DuPont	7,25	нет данных	Производство компонентов жидкого стекла;
Nalco	8,16	нет данных	Органозоли
Nissan	0,55	Извлечено 0,6 тыс.	Современный завод по производству органозолей; новый завод будет производить водные золи.
PQ Corporation	незначительное	нет данных	Производство компонентов жидкого стекла; коллоидный кремнезем в этиленгликоле
Vinings Industries	7	3,2 тыс. тонн	Целлюлозно-бумажная промышленность

Как показано, цены сравнительно стабильными (табл. 1.6). Цены на золь кремнезема также существенно зависят от его физико-химических свойств, и соответственно, области применения, от \$2,85 до \$3,5 за 1 г SiO₂. Кремнезем высокой чистоты часто используется в электронной промышленности и обычно стоит от \$4,5 до \$7,5 за кг SiO₂ [41].

Таблица 1.6 – Сравнительные цены по осажденному кремнезему [41]

Область применения	Цена на осажденный кремнезем (доллар/кг)
Резина	1,05 – 1,22
Зубной порошок	1,12 – 1,37
Корм для животных	1,37 – 1,65
Пестициды	1,17 – 1,35
Пищевая промышленность	1,50 – 1,95
Противовспенивающие вещества	1,12 – 1,50
Катализаторы	1,00 – 1,25
Краска	2,50 – 4,62

Ценность кремнезема, полученного из гидротермальных источников, зависит от его физико-химических характеристик и соответственно конкурентоспособности на различных рынках. Например, рынок краски требует высокого уровня чистоты кремнезема, чтобы он не влиял на цвет конечного продукта.

Потенциальным рынком для осажденного из геотермального раствора кремнезема является производство эластомеров, также существует возможность производства соединений кремнезема для целлюлозно-бумажной промышленности. Конкурентоспособность золь кремнезема, произведенного из гидротермальных источников, для специфических применений в пределах рассмотренных выше или других рынков будет зависеть от стоимости конечного продукта, некоторые из них описаны выше. Продукция гидротермального происхождения поступает в оборот за счет роста этих рынков в основном за счет деятельности нескольких фирм. Производство золь кремнезема в США не сталкивается с большой конкуренцией из-за рубежа.

Фирма CalEnergy заинтересовалась производством кремнезема, подходящего в качестве добавки для производства резины. Характеристиками, необходимыми для этого применения, являются: большая площадь поверхности, высокая плотность внутренних пор и подходящее число поверхностных силанольных групп [43].

Существует мнение, что на Дикси-Валей могли бы произвести высококачественный золь кремнезема, пригодный для хроматографии. Самый крупный поставщик силикагеля высокой чистоты для жидкостной хроматографии высокого давления фирма Akzo Nobel AB имеет возможность вырабатывать всего несколько тонн продукции в год [41].

Как показано выше, цена за кремнезем изменяется в широких пределах в зависимости от его характеристик и соответственно области использования. Цена золь кремнезема, используемого в производстве резины \$1,12 за кг, а стоимость, добавляемого в краску, около \$4,62 за кг [41].

Представлен потенциальный доход от производства кремнезема на месторождениях Солтон-Си, Дикси-Валлей, Косо, Ист-Меса и Хебер (табл. 1.7).

Оценка промышленных и доходных данных в таблице основана на цене золь кремнезема \$2,200 за тонну.

Таблица 1.7 – Потенциальный доход от извлечения кремнезема для ГеоЭС мощностью 50 МВ [5]

Геотермальное поле	Расход рассола (10 ⁶ кг/час)	Концентрация кремнезема (мг/кг)	Потенциальное производство кремнезема (тыс.тонн/год)	Возможный доход (млн.\$ в год)
Salton Sea	1,95	475	4,670	10,2
Dixie Valley	1,91	473	4,530	9,0
Coso	1,59	735	5,870	12,9

Мировое производство нанопорошков распределено неравномерно. Многие страны, такие как Бразилия, Южная Африка, Россия и Австралия, являются крупными производителями сырья, но не производят наночастицы в значительных объемах. Сейчас только развитие в промышленном отношении страны стали производить наноматериалы в коммерческих количествах. Большинство из стран-производителей наноматериалов сильно зависят от импорта сырья. Однако США, например, производит большинство из них в достаточном количестве для удовлетворения своих внутренних потребностей.

На США приходится более половины производителей нанопорошков (рис.1.4). На американских производителей приходится две трети мирового производства. Европейский Союз и Азия производят большую часть остального объема.

Большинство американских производителей представляют собой небольшие специализированные новые компании или научно-исследовательские институты. Европейские производители не производят порошки в достаточном объеме для внутреннего потребления, а производство некоторых специальных порошков, приобретающих все большее значение, отсутствует или минимально. В результате этого европейские потребители импортируют большое количество порошков разнообразного ассортимента из Северной Америки. Азиатских производителей немного, но они крупные.

Местонахождение производителей порошков

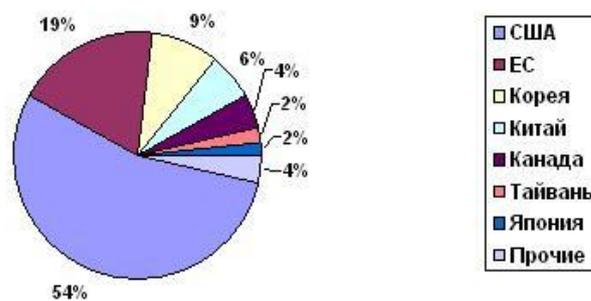


Рис. 1.4 – Местонахождение производителей порошков

Зачастую специализируясь на производстве всего нескольких порошков, азиатские производители могут поставлять их в соседние страны, тем самым ограничивая потребность в порошках североамериканского или европейского производства. В Китае и Японии находятся значительные залежи редкоземельных металлов, от которых зависит американское производство некоторых важных редкоземельных оксидов. Согласно данным последнего Геологического обследования США, Китай производит 74% мирового объема иттрия, Япония – 22%. Растущий объем внутреннего производства в Китае угрожает мировым поставкам некоторых редкоземельных элементов [5].

Производство в Северной Америке и Азии имеет сходный профиль, при этом что в Азии наблюдается небольшой перевес в сторону производства чистых металлов. По сравнению с этим Европа производит значительно больше оксидов металлов (рис. 1.5).

Производители порошков, независимо от их месторасположения, в среднем производят от одного до пяти типов нанопорошков. Это особенно четко видно на примере Европы, и менее четко – на примере Азии. Значительное число североамериканских компаний производит от шести до десяти типов порошков. Пять североамериканских компаний производят большую часть всех порошков, включенных в данное исследование.

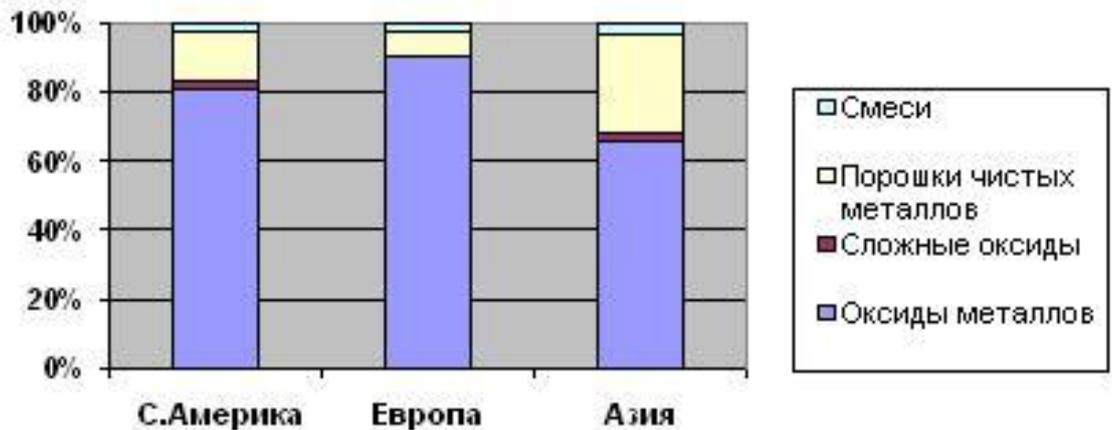


Рис. 1.5 – Объемы производства порошков по регионам и по типам

По всему миру производится более сотни различных видов порошков (рис. 1.6, 1.7). Подавляющее большинство – такие как теллуристый свинец и оксид гольмия, производятся в ограниченном количестве всего лишь одним или двумя производителями в исследовательских целях.

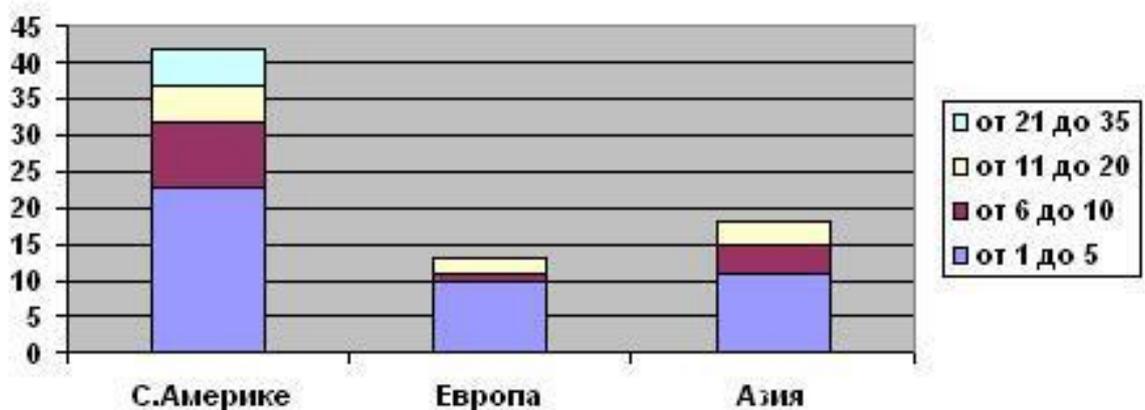


Рис. 1.6 – Количество видов порошков, производимых компаниями, с разбивкой по регионам

На (рис. 1.8) показано, как потребительские отрасли – электроника, оптика и обрабатывающая промышленность – потребляют более 70% мирового производства напорошков. Эти категории в некоторой степени перекрывают друг друга, поскольку многие абразивы, используемые в электронике и оптике, широко используются в обрабатывающей промышленности, и наоборот.

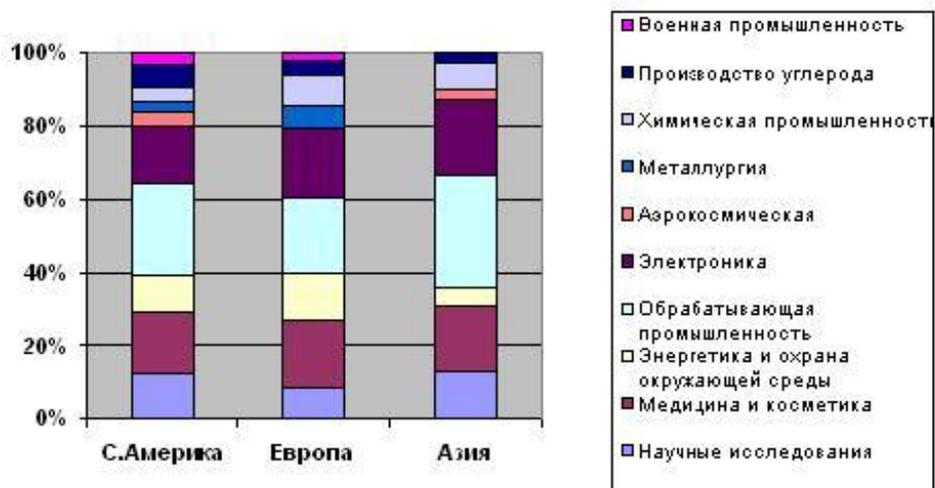


Рис. 1.7 – Отрасли, на которые направлено производство нанопорошков, с разбивкой по регионам

На третьем месте, после некоторого разрыва, стоят энергетика и экология, которые включают в себя добычу полезных ископаемых, перерабатывающую промышленность, производство электроэнергии и переработку отходов и потребляют около 8% всего объема производства нанопорошков [5].



Рис. 1.8 – Потребление порошков по отраслям

Медицина и косметическая промышленность потребляют только 7% нанопорошков, однако ожидается, что их применение в этой области будет вести за собой большую часть нанотехнологических исследований в ближайшие 10-15 лет. Две категории – аэрокосмическая промышленность и металлургия – не включены в категорию «Прочие», поскольку они являются потребителями значительного количества нескольких важных порошков.

На (рис. 1.9) потребление по регионам представлено с разбивкой на оксиды металлов, сложные оксиды, порошки чистых металлов и смеси. Профиль потребления почти идентичен по всем регионам.

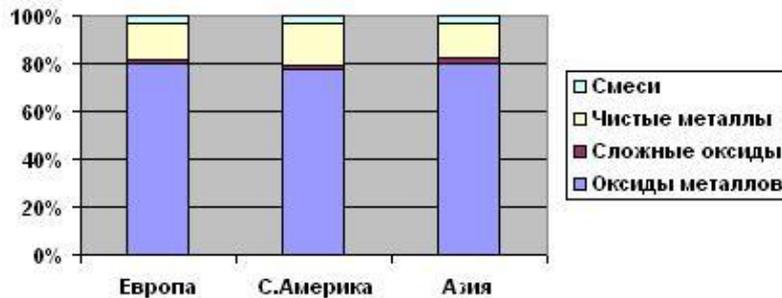


Рис. 1.9 – Типы порошков, потребляемые по регионам

Нанопорошки – только один из многих имеющихся на сегодняшний день наноматериалов. Большинство из них, такие как, например, дендримеры, фуллерин, нанотрубки, нанопрокладки и нанопоры, производятся из ограниченного количества видов сырья. А нанопорошки можно производить из сотен различных материалов. Все наноматериалы, которые производятся в настоящее время, подразделяются на четыре группы: оксиды металлов, сложные оксиды (состоящих из двух и более металлов), порошки чистых металлов и смеси. Оксиды металлов составляют не менее 80% всей производимых порошков. Порошки чистых металлов составляют значительную и все возрастающую долю всего объема производства. Сложные оксиды и смеси имеются в ограниченном количестве. Однако ожидается, что их использование возрастет в долгосрочной перспективе (рис.1.10).

Поскольку нанопорошки представляют собой переработанное сырье, а не конечный продукт, производители наноматериалов полагаются на регулярные и крупные заказы. На настоящий момент всего лишь несколько отраслей применяют нанопорошки. Поэтому большинство порошков производятся по специальным заказам, и только небольшие их количества продаются в упаковке для применения в научных исследованиях или экспериментах.

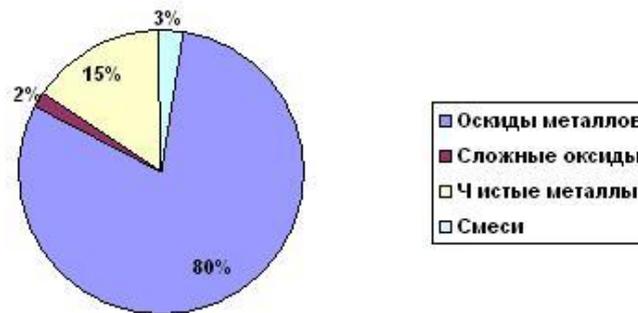


Рис. 1.10 – Разбивка нанопорошков по типам

Ряд порошков быстро нашли свое применение. Оксид цинка широко используется для производства прозрачных лосьонов для загара нового поколения. Нанонизированные частицы хорошо поглощаются кожей и не оставляют белых полосок, характерных для большинства современных лосьонов. Хотя европейские производители не сразу стали применять оксиды в производстве косметики, ссылаясь на еще не известные эффекты, которые нанопорошки могут вызвать в организме человека, в США и других регионах их производство уже началось. Ограниченные испытания показали, что оксиды нанопорошков проникают в эпидермис, но не попадают в кровоток. Вольфрамово-кобальтовый карбид используется для изготовления износостойчивого покрытия деталей машин и инструментов, предохраняющего их от царапин. Сурьмяно-оловянный и индие-оловянный оксиды очень перспективны для использования в электронике.

Выводы:

1. Потребность мировой промышленности в аморфном кремнеземе составляет примерно 1 млн. тонн в год и имеет тенденцию к значительному росту. Это связано с широким спектром применения аморфных кремнезёмов. Наибольшее применение в промышленности нашли следующие методы синтеза золь кремниевой кислоты: нейтрализация растворимых силикатов кислотами, ионный обмен, пептизация свежееобразованных гелей кремниевой кислоты, электродиализ алкинопроизводных кремния, диспергирование пирогенного

кремнезема с плотными частицами: получение раствора кремниевой кислоты; синтез «зародышевого» золя; выращивание частиц; концентрирования золя; модифицирование поверхности частиц.

2. Гидротермальные растворы – новый сырьевой источник для получения золей и нанопорошков SiO_2 . Существует необходимость разработки технологии получения золей и нанопорошков SiO_2 на основе гидротермальных растворов. Технологическая схема должна учитывать размеры и концентрацию частиц SiO_2 , кинетику их образования в результате поликонденсации ортокремниевой кислоты (ОКК), температуру и pH водной среды. Золи и нанопорошки кремнезема – наиболее ценные продукты, которые можно получать на основе гидротермальных растворов.

3. Одним из перспективных направлений по применению полученных кремнезёмов является строительная индустрия. Золи и нанопорошки SiO_2 могут применяться в качестве наномодификаторов бетонов для повышения прочности, морозостойкости, водонепроницаемости и других характеристик. Дополнительные направления применения – производство резинотехнических изделий, сельское хозяйство, ветеринария и медицина.

4. Анализ химического состава показывает наличие в гидротермальном теплоносителе соединений ценных элементов: I, Br, Zn, Li, Mn, Si, Ag, Au и др. Извлечение химических соединений проводится дополнительно к получению тепловой и электрической энергии и способствует повышению эффективности использования энерго – минерального потенциала. Физико – химические характеристики теплоносителя на разных месторождениях отличаются, что требует разработки технологических методов извлечения, применительно к извлекаемому соединению и условиям извлечения.

5. Анализ рынка кремнезема показал, что цены на золи и порошки SiO_2 мало меняются в течении 10-20 лет. Цена на различные формы нанокремнезема (золи, нанопорошки) зависит от характеристик продукта и от его применения в определенной отрасли промышленности. Уровень цен на нанокремнезем в среднем значительно выше, чем на микрокремнезем.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Мембранное концентрирование

Поиск новых источников кремнезема обусловлен ростом потребления аморфных кремнезёмов современной промышленностью, в том числе в высокотехнологичных отраслях, связанных с производством наноструктурных материалов. Экономическая целесообразность выделения кремнезема из гидротермальных растворов обусловлена комплексным использованием этих растворов в энерго-минеральном производстве. Глубокая очистка раствора от кремнезема повышает эффективность использования энергетического потенциала теплоносителя, дает дополнительное количество электрической и тепловой энергии за счет снижения температуры обратной закачки раствора, и одновременно с этим получение минерального сырья в виде аморфного кремнезема [1]. Гидротермальные растворы представляют собой нетрадиционный источник минерального сырья, в том числе аморфных кремнезёмов. Кремнезем образуется в природном растворе из молекул ортокремниевой кислоты (ОКК) в результате ее 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 5-100 нм. Кроме кремнезема в растворе находятся и другие компоненты, концентрации которых приведены в (табл. 2.1).

Таблица 2.1– Концентрация основных компонентов исходного гидротермального раствора

Компоненты	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₃ BO ₃	SiO ₂ общ
Концентрация, мг/л	282	48,1	1,5	2,8	4,7	<0,1	<0,1	251,8	220,9	45,2	61,8	91,8	780

Следует отметить, что кремнезем находится в растворе в двух состояниях - твердом и растворенном.

Существует метод баромембранного концентрирования это - технологический подход к выделению полезных компонентов гидротермальных растворов. Один из продуктов такого подхода - стабильный водный золь кремнезема.

Концентрированные водные золи кремнезема получали из жидкой фазы гидротермальных теплоносителей (сепаратов) скважин Мутновских геотермальных электрических станций (ГеоЭС). Отделение (сепарацию) жидкой фазы от паровой фазы двухфазного потока проводили в сепараторах ГеоЭС. Диапазон значений рН исходного сепарата 4,5-9,4, концентрации кремнезема $C_t=400-800$ мг/кг, температура раствора от 20 до 90 °С.

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 (рис. 2.1а, рис. 2.1 б).

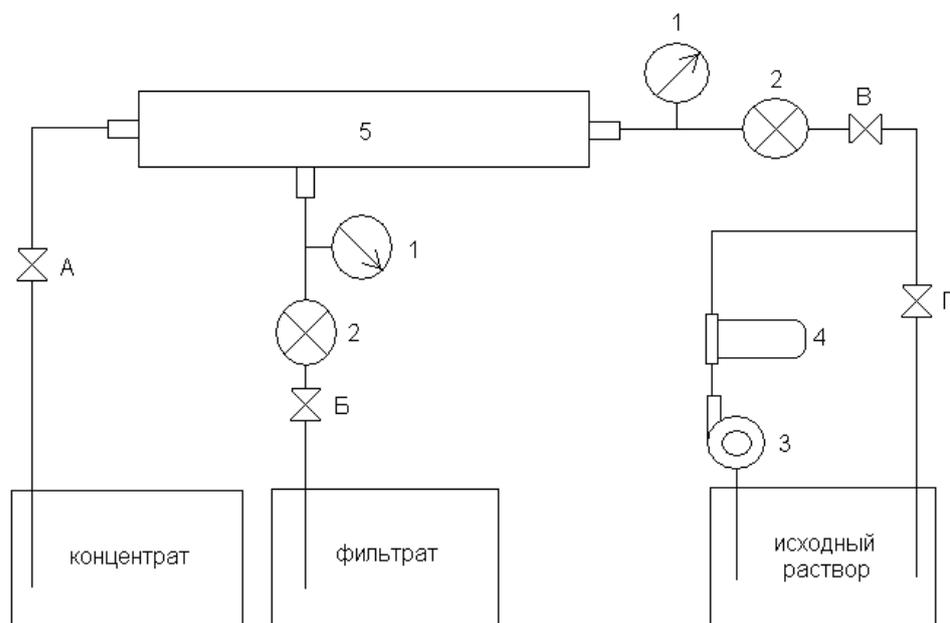


Рис. 2.1 а – Схема установки с ультрафильтрационным мембранным модулем: А - кран концентрата, Б - кран фильтрата, В - кран на входе в фильтр, Г- кран рециркуляции потока, 1 – манометр, 2 – расходомер, 3 – насос, 4 - механический фильтр, 5 – ультрафильтрационный фильтр-патрон

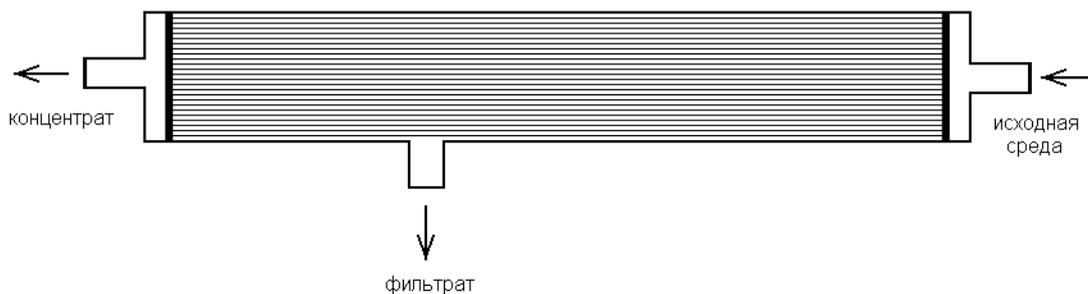


Рис. 2.1.б – Конструкция ультрафильтрационного мембранного модуля

В экспериментах были изучены возможности использования для концентрирования гидротермальных растворов основных мембранных процессов: микрофильтрации, ультрафильтрации, нанофильтрации и обратного осмоса. Эксперименты с мембранами показали преимущество ультрафильтрации при получении концентрированных золь кремнезема. Поэтому для накопления значительных объемов золь применяли в большинстве случаев ультрафильтрацию, либо комбинацию ультрафильтрации и микрофильтрации.

Таблица. 2.2 – Параметры ультрафильтрационных мембранных фильтров

Характеристика ультрафильтрационного мембранного фильтра	Малый типоразмер	Средний типоразмер	Крупный типоразмер	
			Однопатронный модуль	Двухпатронный модуль
внешний диаметр капиллярной трубки, мм.	0,6	1,6	2,0	1,6
внутренний диаметр мм.	0,4	1,0	1,2	1,0
материал капиллярных волокон	полиэфирсульфон	полиакрилонитрил	полиэфирсульфон	полиакрилонитрил
количество полых капиллярных трубок, шт.	1150	1500	2520	3000
площадь мембранного слоя одной капиллярной трубки, м ²	0,00027	0,00166	0,0056	0,00333
суммарная площадь мембранного слоя, м ²	0,31	2,5	15,0	10,0
размер модуля, мм	315x65	550x100	1500x220	1260x90

Использованы ультрафильтрационные мембраны капиллярного типа. Исходная среда подается в длинные капиллярные трубки, стенки которых представляют собой мембранный слой. При движении внутри трубки часть среды фильтруется наружу в радиальном направлении и накапливается в корпусе фильтр-патрона в пространстве между трубками (фильтрат). Та часть среды, которая прошла по всей длине трубки, не фильтруясь через стенки мембраны (концентрат), поступает в коллектор концентрата и выводится из патрона в осевом направлении. Фильтрат выводится из корпуса фильтр патрона в боковом направлении. Параметр минимальной отсекаемой массы частиц у ультрафильтрационных мембран был в пределах 50-150 кД.

2.2 Криохимическая вакуумная сублимация

Концентрированные водные золи кремнезема были использованы для получения малоагрегированных нанодисперсных порошков. Для выделения твердой фазы из водных золь-гелей применимы коагуляция (флокуляция), золь-гель переход, криохимическая технология [5]. Криохимическая технология, основанная на сочетании низко- и высокотемпературных воздействий на перерабатываемые материалы, предоставляет широкие возможности для получения нанодисперсных материалов, в том числе и из золь-гелей, суспензий [5].

Технологическая схема криохимической нанотехнологии, приведенная на (рис. 2.2), включает следующую последовательность основных технологических фаз производства:

- подготовка концентрированной водной золи кремнезема;
- диспергирование золи и криокристаллизация капель дисперсной среды;
- сублимационное удаление растворителя из криогранулята, полученного на предыдущей стадии;
- утилизация (десублимация) растворителя.

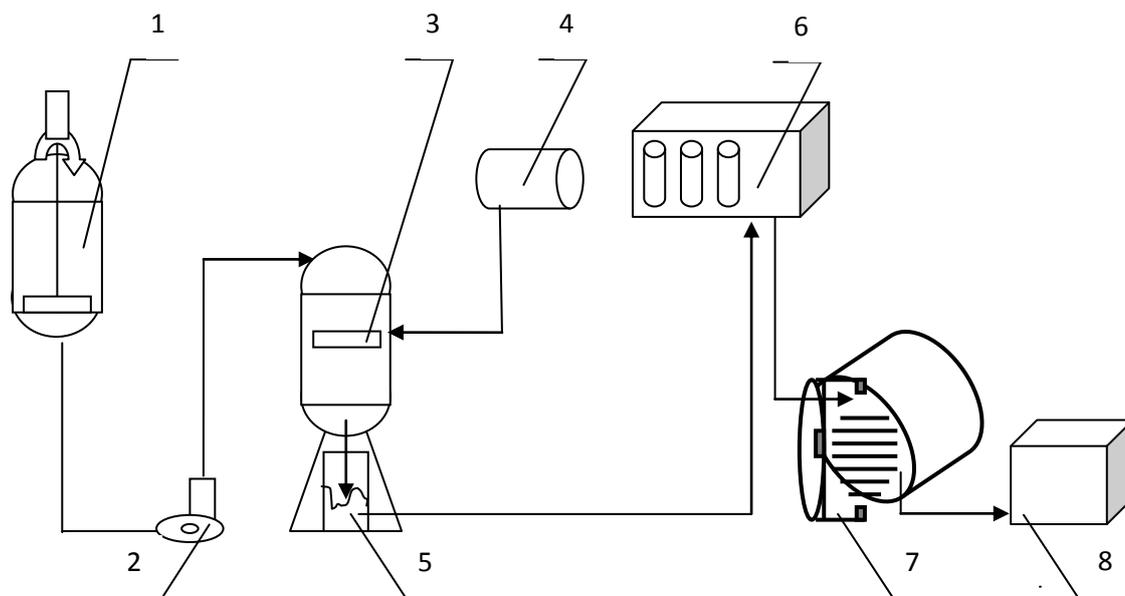


Рис. 2.2 – Схема криохимической установки для получения нанодисперсного кремнезема: 1- аппарат для подготовки водного золя; 2- насос-дозатор; 3- криогранулятор; 4- танкер с жидким азотом; 5- емкость для хранения криогранул; 6- холодильник промышленный; 7- сублимационный сушильный аппарат; 8- шкаф для хранения готового продукта

Диспергирование растворов на отдельные капли применяют для создания развитых межфазных поверхностей, обеспечивающих высокую интенсивность тепло – и массообменных процессов, сопровождающих технологические фазы криокристаллизации и сублимации.

Главная цель процесса криокристаллизации заключается в сохранении высокой химической и гранулометрической однородности, присущих диспергируемому золь. Возможность сохранения высокой химической однородности определяется различными условиями, в том числе размером замораживаемых капель раствора, его температурой, физико-химической природой и температурой хладагента. Гранулометрическая однородность продукта характеризуется размерами как самих криогранул, так и дисперсных кристаллитов, образованных на стадии старения исходного гидротермального раствора.

Особенность криогранулирования состоит в том, что процесс кристаллизации водной золи проводят при температурах, значительно более низких, чем температура замерзания воды. Такое понижение температуры необходимо для

увеличения скорости замораживания, что позволяет исключить агрегацию и зафиксировать равномерно распределенные наночастицы кремнезема, находящегося в золи, в твердом состоянии. В дальнейшем, при сублимационном удалении воды, остается малоагрегированный порошок кремнезема, с дисперсностью соответствующей дисперсности кремнезема в водном золе.

Стадию сублимации льда проводят при давлении более низком, чем давление, соответствующее тройной точки воды, для которой эти параметры составляют: давление ($p = 610$ Па) и температура ($T = 0,0076$ °С). Это позволяет свести к минимуму агломерацию сформировавшихся на стадии замораживания частиц кремнезема, благодаря исключению появления фрагментов капельной влаги.

На стадии сублимации теплоту, затрачиваемую на испарение льда, к продукту подводят путем кондуктивного теплопереноса (теплопроводностью). Удельная теплота сублимации вещества $q_{\text{суб}}$ примерно равна сумме их удельных теплот плавления $q_{\text{пл}}$ и испарения $q_{\text{исп}}$. Для воды величина $q_{\text{суб}}$ достигает примерно 3 МДж/кг, а $q_{\text{пл}}$ составляет всего примерно 0,34 МДж/кг.

Сублимационная сушка криогранул золя кремнезема проводилась на укрупненной установке (рис. 2.3). Основными частями установки являются автономная сублимационная камера (или сублиматор) с теплоподводящем устройством, десублиматор и вакуум-насосная система. В сублимационной камере происходит основной процесс – сублимационная сушка, при которой осуществляется процесс перехода льда из кристаллического состояния в газообразное, минуя жидкую фазу. Камера снабжена системой подвода тепла к продукту, приборами контроля и регулирования процесса. Теплоподводящее устройство, выполненное на основе пластинчатого теплообменника, служит для обеспечения энергоподвода к слою подвергаемого сублимационной сушке замороженного гранулированного материала.

Температурный режим варьировали в диапазоне от 20 °С до 200 °С. В десублиматоре, который располагается в отдельном корпусе, происходит

конденсация в твердом состоянии на охлаждаемой поверхности сублимированного пара при давлении ниже тройной точки. Сублиматор и десублиматор соединены патрубками большого сечения, в которые установлены вакуумные вентили.

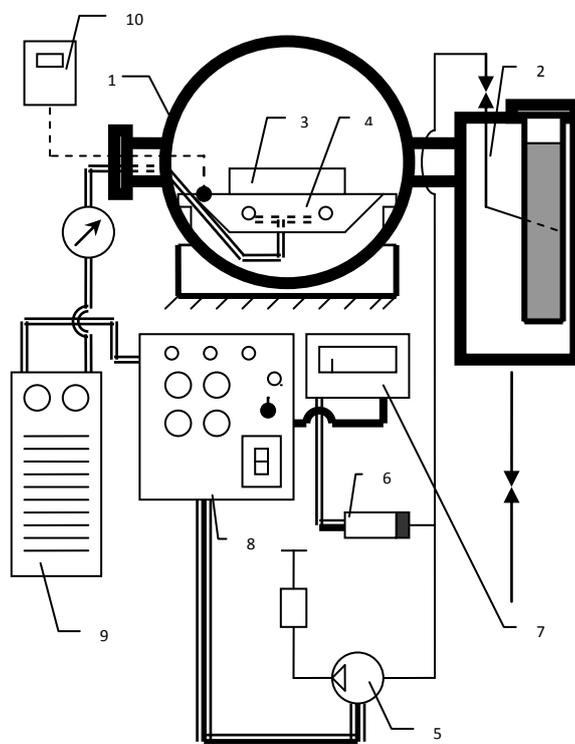


Рис. 2.3 – Схема укрупненной сублимационной установки: 1 – сублимационная камера; 2 – десублиматор; 3 – лоток с продуктом; 4 – греющая плита; 5 – вакуумный насос; 6 – преобразователь манометрический термопарный ПМТ-2; 7 – вакуумметр ВТ-2; 8 – пульт управления; 9 – регулятор напряжения универсальный (РУН), 10 – электронный термометр

Система вакуумирования предназначена для поддержания заданного уровня остаточного давления в течение всего процесса сублимации.

Система состоит из вакуум-насоса, вакуумной линии с запорными вентилями, преобразователя манометрического термопарного ПМТ-2 и регистрирующего прибора (вакуумметра термопарного ВТ-3). Установка работает следующим образом: Лоток 3 с замороженными криогранулами

исходного концентрированного золя кремнезема устанавливается в сублимационную камеру 1 на греющую плиту 4. Закрывается дверца камеры и включается вакуумный насос 5. Степень разряжения измеряется вакуумметром 7, работающим с термоэлектронным датчиком 6. Сублимированные пары растворителя поступают в десублиматор 2, где оседают на охлажденной поверхности колбы, наполненной жидким азотом. Не сконденсировавшиеся газы удаляются с помощью вакуум-насоса 5 в атмосферу через фильтр. При достижении в камере вакуума ($2 - 1$ Па), подается питание на греющую плиту. Температуру греющей плиты контролируют с помощью электронного термометра 10 и регулируют с помощью универсального регулятора напряжения (РУН) 9. Процесс сушки в таких условиях идет несколько часов. После окончания процесса сушки отключают установку от сети, сбрасывают вакуум в установке и извлекают лоток с высушенным материалом.

Установка сублимационная лабораторная является экспериментальным образцом и предназначена для исследования и выбора оптимальных режимов процесса сушки нанопорошков, изготовленных методом криогрануляции. Установка предназначена для эксплуатации в помещении [9].

Технические характеристики:

1. Производительность установки по испаренной влаге, л/цикл сушки....1,0
2. Остаточная влажность высушенного продукта, %.....0,3
3. Температура рабочих полок, °С,.....-20 ... +150
4. Величина давления, мм.рт.ст. 3×10^{-2}
5. Установленная мощность, кВт:
 - нагревателей.....4
 - вакуумного насоса.....0,75
6. Номинальное напряжение питания, В.....380/220
7. Частота сети, Гц.....50
8. Род тока.....переменный, трехфазный

Укрупненная установка (рис. 2.4) состоит из горизонтально расположенной цилиндрической сублимационной камеры 1, смонтированной на раме 3, и

вертикального цилиндрического десублиматора 2, соединенного коленом с сублимационной камерой. Внутри рамы установлены: вакуумный насос 4, электромагнитный клапан 5, кран для слива конденсата 6, клапан-натекатель 7 и фильтр 9, а также система трубопроводов с арматурой. Установка оснащена пультом управления 8, который крепится на передней части рамы, и комплектом КИПиА. В сублимационной камере установлены поддоны, в которые помещается исходный продукт для проведения сушки [9].

Работа установки осуществляется в автоматическом режиме. Первоначально включается вакуумный насос в режиме разогрева и подготовки его к работе. В загрузочную горловину трубы десублиматора заливается жидкий азот до уровня на 20мм ниже верхнего фланца и закрывается крышка загрузочного патрубка. В сублимационную камеру на нагревательные плиты, предварительно охлажденные в холодильнике до -60°C , устанавливаются в требуемом количестве поддоны с высушиваемым материалом. В случае, если на одну из нагревательных плит не устанавливаются поддоны, ее допускается снять [9].

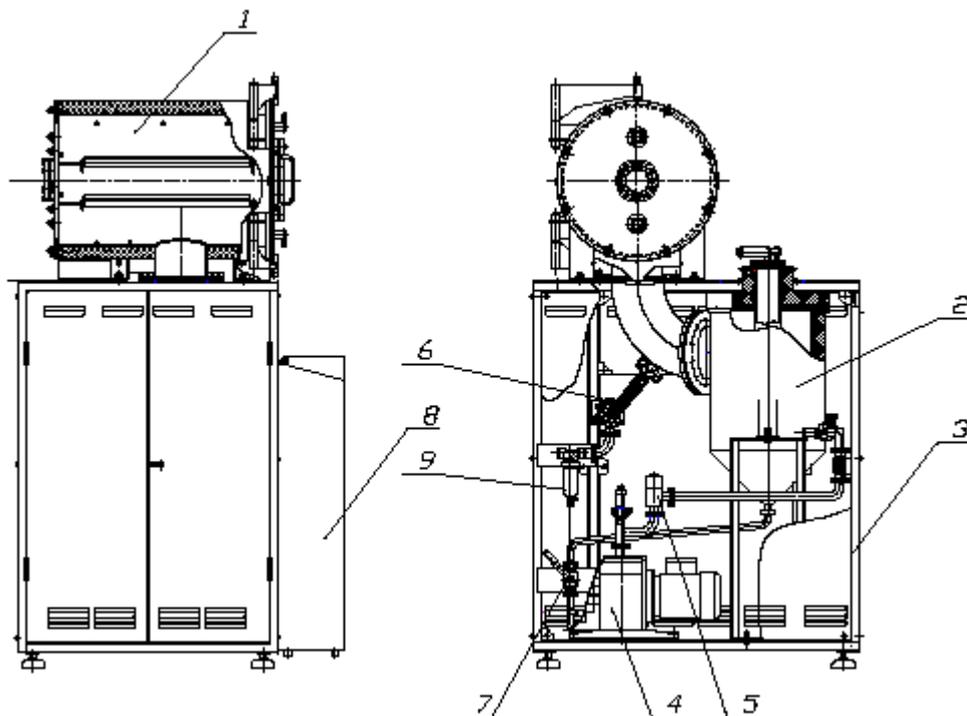


Рис.2.4 – Укрупненная установка вакуум-сублимационная (УВС-2Л): 1 - сублиматор; 2 - десублиматор; 3 - тумба; 4. насос вакуумный. 5- клапан электромагнитный; 6 - клапан-натекатель; 7 - клапан для слива конденсата; 8 - пульт управления; 9 - фильтр

При установке поддонов необходимо обеспечить свободный проход воздуха в каналах между стенками сублимационной камеры и стенками поддонов. Закрывается крышка сублимационной камеры.

Удостоверившись в работоспособности вакуумного насоса (по информации с соответствующего преобразователя манометрического), с помощью электромагнитного клапана производят переключение на вакуумирование системы (сублимационной камеры и десублиматора). После установки рабочего вакуума в системе автоматически включается нагрев плит. Контроль и поддержание температуры и вакуума в процессе работы осуществляется в автоматическом режиме. В процессе работы контролируется уровень жидкого азота в десублиматоре. Подача соответствующего звукового и светового сигнала свидетельствует о необходимости долить азот в трубу десублиматора [9].

По окончании технологического процесса отключается вакуумный насос и нагревательные плиты. С помощью клапана-напекателя добиваются уравнивания давления в сублимационной камере и десублиматоре до атмосферного.

Засасываемый воздух проходит через фильтр, предварительно заполненный силикагелем. После этого допускается отключить пульт управления, открыть сублимационную камеру и извлечь поддоны с материалом. В конце работы необходимо открыть кран и слить конденсат из десублиматора.

В процессе работы контролируются следующие технологические параметры:

– давление в сублимационной камере – 5×10^{-2} мм.рт.ст. с точностью $0,1 \times 10^{-2}$ мм.рт.ст. замеряется с помощью преобразователя манометрического ПМТ4М – 8511 ТУ СТ3.390.000, установленного на колене, соединяющем сублимационную камеру и десублиматор;

– давление в линии проверки насоса – 5×10^{-2} мм.рт.ст. с точностью $0,1 \times 10^{-2}$ мм.рт.ст. замеряется с помощью преобразователя манометрического ПМТ4М – 8511 ТУ СТ3.390.000, установленного на фланце вакуумного насоса вертикально на отводе тройника;

– температура нагревательных плит контролируется с помощью датчиков ДТС014-100П.В3 с точностью до $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ТУ4211-004-46526536-02, закрепленных на нагревательных плитах;

– температура материала контролируется с помощью датчиков ДТС014-100П.В3 с точностью до $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ТУ4211-004-46526536-02, установленных на специальных пластинах, размещенных на поддонах;

– температура поддона контролируется с помощью датчиков ДТС014-100П.В3 с точностью до $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ТУ4211-004-46526536-02, закрепляемых на поддонах;

– температура внутри сублимационной камеры контролируется с помощью датчиков ДТС014-100П.В3 с точностью до $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ТУ4211-004-46526536-02;

– уровень жидкого азота контролируется с помощью двух датчиков ДТС014-100П.В3, закрепленных на держателе, который в свою очередь зафиксирован в пазу на фланце трубы десублиматора [9].

2.3 Метод динамического светорассеяния

Определение размеров частиц, коэффициентов диффузии и молекулярной массы проводили с помощью спектрометра динамического рассеяния света Photocor Complex, предназначенного для многоугловых измерений динамического и статического рассеяния света и размеров частиц.

На жестком основании смонтированы прецизионный гониометр и оптическая скамья, на которой размещены He-Ne лазер и фокусирующий узел (рис. 2.5). Термостат и адаптер кювет установлены на гониометре коаксиально с его осью. На поворотной консоли гониометра располагается фотоприемный блок, в состав которого входит приемная оптическая система со сменной диафрагмой выбора апертуры, мал шумящий фотоумножитель, работающий в режиме счета фотонов, быстрый усилитель-дискриминатор со сквозным по постоянному току трактом и специальный высоковольтный источник питания ФЭУ без паразитных корреляций. Сигнал с выхода фотоприемного блока анализируется одно-

платным многоканальным коррелятором, который вставляется непосредственно в один из разъемов материнской платы персонального компьютера. С помощью компьютера осуществляется управление процессом измерения и обработка результатов измерения.

Математический аппарат, применявшийся при обработке результатов измерений, основан на общих физических принципах метода ФКС.

Хаотическое броуновское движение дисперсных частиц в жидкости приводит к микроскопическим флуктуациям их локальной концентрации, что, в свою очередь, вызывает локальные флуктуации показателя преломления среды. При прохождении лазерного луча флуктуации интенсивности рассеянного света соответствуют флуктуациям локальной концентрации дисперсных частиц. Метод ФКС позволяет измерить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости. Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции флуктуаций интенсивности. Так как этот коэффициент однозначно связан с размером частиц, то ФКС является методом измерения размеров субмикронных частиц в жидкости.

Временная автокорреляционная функция $G(\tau)$ по определению задается следующим образом [50]:

$$G(\tau) = \langle I_{FC}(\tau) \cdot I_{FC}(T_p - \tau) \rangle = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_0^{t_m} I_{FC}(T_p) \cdot I_{FC}(T_p - \tau) dT_p, \quad (2.1)$$

где I_{FC} – интенсивность рассеянного света имеет различные значения во время T_p и $(T_p - \tau)$;

t_m – время интегрирования (время накопления корреляционной функции).

При $\tau = 0$ автокорреляционная функция равна среднеквадратичной интенсивности $\langle I_{FC}^2 \rangle$. Для больших времен корреляция отсутствует, и автокорреляционная функция равна квадрату средней интенсивности рассеянного света:

$$G(\tau) = \langle I_{FC}(0) \cdot I_{FC}(t - \tau) \rangle = \langle I_{FC}(0) \rangle \langle I_{FC}(t - \tau) \rangle = \langle I_{FC} \rangle^2. \quad (2.2)$$

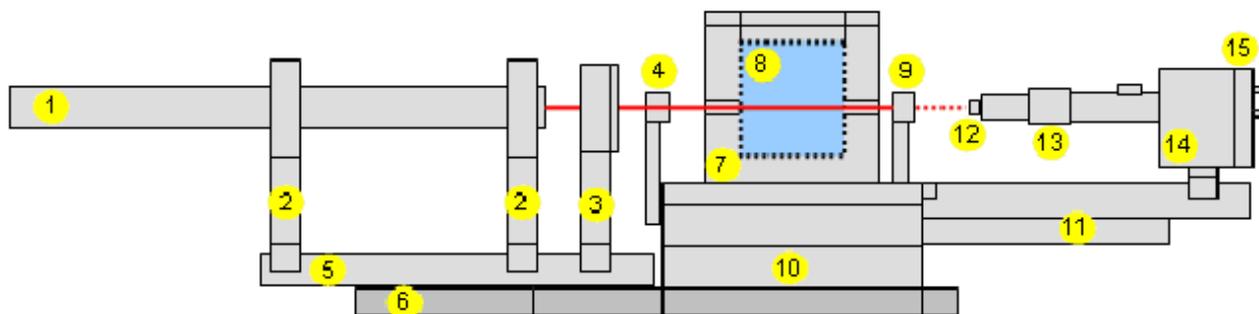


Рис. 2.5 – Спектрометр динамического рассеяния света Photocor Complex: 1 – He-Ne лазер; 3 – фокусирующий узел; 5 – оптическая скамья; 6 – жесткое основание; 7 – термостат; 8 – адаптер кювет; 10 – прецизионный гониометр; 11 - поворотная консоль гониометра; 12 – сменная диафрагма выбора апертуры; 13 – приемная оптическая система; 14 – фотоприемный блок; 15 – быстрый усилитель-дискриминатор

Релаксация микроскопических флуктуаций концентрации частиц $c(r, T_p)$ к равновесному состоянию может быть описана вторым законом Фика (уравнением диффузии):

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = -D_b \cdot \nabla^2 c(r, T_p), \quad (2.3)$$

где D_b – коэффициент диффузии частиц.

Из уравнений (2.2) и (2.3) следует, что автокорреляционная функция интенсивности экспоненциально затухает во времени и характерное время релаксации однозначно связано с коэффициентом D_b . Корреляционная функция интенсивности следующим образом зависит от времени корреляции t_c :

$$g(\tau) = 9a \cdot e^{-\frac{2\tau}{t_c}} + b, \quad (2.4)$$

где a и b – экспериментальные константы.

Обратное время корреляции, как следует из решения уравнения диффузии (2.4), равно:

$$\frac{1}{t_c} = D_b \cdot q^2. \quad (2.5)$$

Волновой вектор флуктуаций концентрации q равен:

$$q = \frac{4\pi n_w}{\lambda_f} \sin \frac{\theta_f}{2}, \quad (2.6)$$

где n_w – показатель преломления жидкости, в которой взвешены дисперсные частицы;

λ_f – длина волны лазерного света, нм;

θ_f° – угол рассеяния, определенный как угол между направлением падающего излучения и направлением на детектор рассеянного излучения.

Характерное время корреляции t_c есть время затухания экспоненциальной корреляционной функции рассеянного света, которая измеряется с помощью цифрового коррелятора. Константы t_c , a и b могут быть найдены путем аппроксимации измеренной корреляционной функции теоретической экспоненциальной функцией. Если форма частиц известна или задана, их размер может быть рассчитан с использованием соответствующей формулы. Для сферических частиц используется формула Стокса-Эйнштейна:

$$D_b = k_B \cdot \frac{T}{6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot R}, \quad (2.7)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

T – абсолютная температура;

μ – динамическая вязкость среды (мПа·с), в которой взвешены частицы радиуса R .

Интенсивность рассеянного света заменяется величиной, называемой отношением Рэлея и определяемой следующим отношением:

$$R_\theta = 16 \left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^4 \alpha^2 N_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}, \quad (2.8)$$

где λ – длина волны падающего света, нм;

α – поляризуемость молекулы;

N_0 – концентрация рассеивающих частиц, г/см³;

θ° – угол рассеяния.

Для случая малых частиц, когда выполняется условие $R \ll \lambda$, связь между интенсивностью I_0 падающего света и интенсивностью света I_p , рассеянного под углом 90° по направлению к падающему излучению, задается уравнением Рэлея:

$$I_p = \frac{k \cdot n \cdot v_p^2 \cdot I_0}{\lambda^4}, \quad (2.9)$$

где k – коэффициент, зависящий от оптических свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды;

n – концентрация частиц, м^{-3} ;

v_p – объем частицы, $v_p = \frac{4\pi R^3}{3}$.

Таким образом, интенсивность рассеянного света для малых частиц пропорциональна радиусу частиц в шестой степени.

2.4 Электронная микроскопия

Электронная микроскопия – это единственный прямой метод, позволяющий определять размер, форму и строение наночастиц. Современные просвечивающие электронные микроскопы высокого разрешения позволяют получать увеличение до 1500000 раз, наблюдать распределение атомов в кристаллических решетках.

В случае если изображение формируется в результате прохождения электронного пучка через прозрачный для электронов образец, имеет место так называемая просвечивающая электронная микроскопия – ПЭМ (Transmission Electron Microscopy – TEM). Резкое расширение возможностей обработки сигналов позволило развить целый комплекс методов, основанных на использовании принципов ПЭМ и объединенных под общим названием просвечивающей растровой электронной микроскопии – ПРЭМ (Scanning Transmission Electron Microscopy – STEM): энергетический дисперсионный анализ рентгеновского излучения (X-ray Energy Dispersed Spectroscopy – XEDS), спектроскопия вто-

ричных электронов (Secondary Electron Spectroscopy – SES), анализ энергетических потерь проходящих электронов (Parallel Electron Energy Loss Spectroscopy – PEELS).

В результате взаимодействия пучка первичных электронов с поверхностью образца может возникнуть вторичная электронная или электромагнитная эмиссия (в рентгеновской или оптической области спектра). В этом случае для получения информации об исследуемых объектах используется сканирующая (растровая) электронная микроскопия – СЭМ (или РЭМ) (Scanning Electron Microscopy – SEM), позволяющая получать изображения объектов в результате регистрации потока вторичных электронов, а также рентгеноспектральный микроанализ, регистрирующий эмитируемый образцом рентгеновский сигнал, что позволяет проводить качественный и количественный фазовый анализ исследуемых объектов.

Рассмотрим ниже кратко основные принципы и возможности двух наиболее распространенных методов электронной микроскопии – ПЭМ и СЭМ.

Просвечивающая электронная микроскопия. Для проведения исследований методом ПЭМ используют просвечивающие электронные микроскопы, представляющие собой высоковакуумные высоковольтные устройства, позволяющие определять размер, форму и строение вещества путем анализа углового распределения электронов, прошедших через образец.

Изображение формируется в результате происхождения пучка электронов через анализируемый образец. При этом используются быстрые электроны, для получения которых в современных моделях применяют ускоряющее напряжение порядка 100—200 кВ. Сдвижением быстрых электронов связано распространение волны. По уравнению Де Бройля при ускоряющем напряжении 100 кВ длина волны электрона составляет 0,0037 нм. Поэтому с помощью просвечивающего электронного микроскопа можно получать картины дифракции электронов — электронограммы, используемые для идентификации фаз при проведении качественного фазового анализа. Быстрый переход от ПЭМ изо-

бражения к микродифракционным картинам (электроно-граммам) традиционно является сильной стороной ПЭМ.

В просвечивающем электронном микроскопе применяют два основных вида съемки:

– светлопольное изображение, отображающее морфологию исследуемого объекта и формируемое центральным пучком прошедших электронов;

– темнопольное изображение. В этом случае изображение формируется не центральным пучком, а одним или несколькими дифракционными пучками. На изображении светятся только те области кристалла, которые рассеивают электроны в данном дифракционном направлении. Обычно такое изображение имеет низкое разрешение, но оно очень информативно, поскольку позволяет качественно оценить в анализируемом образце наличие и размеры закристаллизованных областей с одинаковыми параметрами кристаллической решетки (размер кристаллитов).

Для получения информации о структуре исследуемых образцов на уровне атомного разрешения используют просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения – ВРПЭМ (High Resolution Transmission Electron Microscopy – HRTEM) [77]. Данный метод получил широкое распространение только в последние 10-15 лет и является очень эффективным для определения строения наночастиц (обнаружения микродефектов, границ псевдоморфного сопряжения нескольких кристаллических модификаций в объеме одной наночастицы и т.д.).

Сканирующая (растровая) электронная микроскопия. В СЭМ (или РЭМ) сфокусированный пучок электронов отклоняют с помощью магнита и сканируют по поверхности образца, подобно пучку электронов, пробегающих строку за строкой на экране телевизионной трубки. При этом детектируются низкоэнергетические (< 100 эВ, обычно 20–50 эВ) вторичные электроны, возникающие в результате взаимодействия сканирующего пучка с поверхностью твердого тела.

Поскольку вторичные электроны характеризуются очень малой энергией, то они способны выходить из поверхностных участков с глубиной порядка 1–10 нм, что позволяет качественно характеризовать исследуемую поверхность образца.

Кроме топографического контраста существует контраст от состава, зависящий от атомного номера. При этом участки с высоким атомным номером в изображении будут более яркими.

Методика фазового контраста в СЭМ (РЭМ) позволяет очень эффективно исследовать нанокomпозиты состоящие из нескольких различных веществ [2, 77, 78, 79].

2.5 Рентгенофазовый метод и малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР)

В настоящее время рентгенографический анализ (рентгенография или дифракция рентгеновских лучей) - X-ray Diffraction (XRD) является самым распространенным из дифракционных методов анализа. Рентгенография основана на получении и анализе дифракционной картины, возникающей в результате интерференции рентгеновских лучей, рассеянных электронами атомов облучаемого объекта.

Для получения пучка рентгеновских лучей используют рентгеновские трубки, в которых рентгеновские лучи возникают в результате торможения электронов на металлическом аноде.

Существуют три классических метода получения дифракционного эффекта от кристалла:

- 1) полихроматический метод (метод Лауэ), основанный на использовании сплошного спектра рентгеновского излучения;
- 2) метод вращающегося монокристалла, основанный на использовании монохроматического излучения;

3) метод порошка (или метод Дебая—Шеррера), в котором условия дифракции монохроматического рентгеновского излучения обусловлены большим числом различно ориентированных систем плоскостей.

Следует отметить, что в методах (1) и (2) необходимо использовать монокристаллический образец исследуемого вещества. Поскольку в реальности наиболее часто получают вещества, обладающие поликристаллическим строением, то особенно важным с практической точки зрения становится метод (3).

Для регистрации дифракционной картины и угла дифракции в методе порошков используют несколько типов съемки.

В настоящее время в нашей стране наиболее часто используются отечественные дифрактометры общего назначения марки «ДРОН». По характеру решаемых задач различают два вида рентгенографического анализа:

1) Рентгеноструктурный анализ (РСА), предназначенный для определения параметров и качественных характеристик кристаллической решетки анализируемого вещества.

2) Рентгенофазовый анализ (РФА), состоящий в определении существования фаз (качественный анализ) и их относительного содержания в анализируемом веществе (количественный анализ).

В случае поликристаллического образца каждому значению межплоскостного расстояния соответствует максимум на дифрактограмме под определенным углом θ (при заданном значении длины волны). Следовательно, определив положение максимума на дифрактограмме (ее угол θ) и зная длину волны излучения, на котором была снята рентгенограмма, можно рассчитать значения межплоскостных расстояний по уравнению:

$$d_{HKL} = \frac{d_{hkl}}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.10)$$

где HKL – индексы интерференции (индекс Лауэ), связанные с индексами отражения (индексами Миллера) уравнениями:

$$H = nh; \quad K = nk; \quad L = nl. \quad (2.11)$$

После индцирования линий рентгенограммы (определения индексов интерференции НКЛ. для каждой линии дифрактограммы) и выбора типа структуры и пространственной группы, можно, исходя из полученных значений $d_{\text{НКЛ}}$, определить размер (период) элементарной ячейки. В простейшем случае (вещество с кубической решеткой) период решетки a определяется по уравнению:

$$a = d_{\text{НКЛ}} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}. \quad (2.12)$$

Рентгеновские лучи, и нейтроны обладают волновой природой и рассеиваются неоднородностями вещества точно так же, как рассеивается видимый свет на коллоидных частицах. По виду использованного излучения данный метод подразделяется на:

1. малоугловое рассеяние рентгеновских лучей – Small Angle X-ray Scattering (SAXS);
2. малоугловое рассеяние нейтронов - Small Angle Neutron Scattering (SANS).

Рассеяние рентгеновских лучей под малым углом. Рентгеновские лучи рассеиваются на электронах атомов анализируемого вещества, поэтому необходимым условием возникновения рассеяния является наличие отклонений электронной плотности от некоторого среднего значения. В случае двухфазной системы рассеяние зависит от различия в электронной плотности двух фаз.

При рассеянии дисперсными системами рентгеновских лучей под малыми углами возникают явления двух типов: диффузное рассеяние и дискретная дифракция. Диффузное рассеяние имеет максимальную интенсивность под углом 0° (в направлении первичного луча) и его интенсивность снижается до минимума при увеличении угла вплоть до значений $1-2^\circ$. Именно оно используется для определения размера коллоидных частиц (до 10 нм).

Из всех существующих теорий рассеяния под малыми углами только теория рассеяния для разбавленных систем достигла наиболее удовлетворительного уровня развития. К сожалению, она применима строго для таких разбавлен-

ных дисперсных систем, в которых содержатся не взаимодействующие между собой частицы, однородные по величине и форме. Если система неоднородная и полидисперсная, то для нее можно получить только средние характеристики, с помощью которых получают лишь качественную картину системы.

Гинье показал, что для описания малоуглового рассеяния рентгеновских лучей сферическим и коллоидным и частицами можно использовать в качестве первого приближения уравнение:

$$I_{\theta} = I_0 \exp(-Kr_g^2 \theta^2) \quad (2.13)$$

где I_{θ} — интенсивность рассеяния под углом Брэгга θ ;

I_0 — интенсивность излучения при угле $\theta = 0^\circ$;

r_g — радиус вращения (инерции) рассеивающей массы;

K — постоянная ($K = 4\pi^2 / 3\lambda^2$), в которую входит длина волны (λ) рентгеновского излучения.

Уравнение (2.13) применимо даже для частиц, если их форма отклоняется от сферической при их случайной ориентации. После логарифмирования уравнение принимает вид:

$$\ln I_{\theta} = \ln I_0 - [Kr_g^2 \theta^2] \quad (2.14)$$

Если известна молекулярная масса и плотность вещества, можно рассчитать радиус рассеивающей массы, который имели бы частицы сферической формы. Величина $f = r / r_{\min}$ представляет характеристику анизотропии частиц.

Поскольку рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами определяется электронной плотностью вещества и не зависит от его внутреннего строения, то данным методом нельзя установить разницы между кристаллическими и аморфными частицами, так как в пределах одной фазы электроны равномерно распределены, и данную фазу можно описать посредством понятия электронной плотности [64].

2.6 Определение распределения частиц кремнезема по размерам в порошках диффузионным аэрозольным спектрометром

Принципиальная схема измерения заключается в пропускании потока с аэрозолями через диффузионные батареи и определении через них проскока. Затем этот проскок сравнивается с расчетным (расчетный размер определяется полуэмпирическим методом). На основании этого сопоставления рассчитывается распределение по размерам частиц.

Сам прибор состоит из диффузионных батарей, конденсационного укрупнителя аэрозольных частиц, оптического счетчика частиц, компьютера, контролирующего работу прибора. В диффузионных батареях происходит осаждение высокодисперсных частиц, по этому осаждению определяют проскок частиц через диффузионные батареи. Укрупнитель частиц предназначен для определения концентрации высокодисперсных частиц при помощи оптического счетчика. После того, как все частицы становятся оптически активными, их концентрация определяется оптическим счетчиком.

Техническая задача настоящего прибора сводится к получению корректных результатов измерений спектра распределения по размерам аэрозольных частиц. В способе это достигается реализованным измерением проскоков частиц, учитывающем изменение концентрации частиц во время измерений.

В процессе реализации данного технического решения, а также нового расчетного подхода, материализованного в виде соответствующей компьютерной программы, удастся сформулировать и решить стабилизированную алгебраическую задачу вместо неустойчивого интегрального уравнения первого рода, применяемого ранее.

Анализируемый поток воздуха или другого газа, содержащего аэрозольные частицы, пропускается через диффузионные батареи, представляющие собой ряд сеточек, на которых осаждаются высокодисперсные частицы, содержащиеся в потоке. Скорость осаждения зависит от коэффициента диффузии частиц в газе, а диффузия однозначно связана с размером частиц. Таким образом, изме-

рив проскок частиц (долю частиц, которые прошли через батареи без осаждения) через диффузионные батареи, а затем, рассчитав его и сравнив с рассчитанным, можно оценить размер этих частиц. Для того чтобы определить концентрацию частиц, прошедших через диффузионные батареи, их необходимо укрупнить до размера, при котором их можно регистрировать оптическим счетчиком аэрозольных частиц. В настоящем приборе используется лазерный аэрозольный спектрометр, чувствительность которого составляет 0,15 мкм. Для того, чтобы укрупнить высокодисперсные аэрозольные частицы, на них конденсируют пары низколетучих веществ, в данном случае для этой цели применяется дибутилфталат.

Технический результат достигается также использованием стандартного гамма распределения для описания распределения частиц по коэффициентам диффузии. Эта процедура позволяет проинтегрировать интегральное уравнение и получить нелинейное алгебраическое уравнение относительно параметров распределения для проскоков через диффузионные батареи с различным количеством сеточек. Одновременно эта процедура стабилизирует задачу – небольшие ошибки измерений не вызывают больших изменений в параметрах распределения по размерам.

Прибор состоит из нескольких блоков, показанных на (рис.2.6). Мелкие аэрозольные частицы в диапазоне размеров от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров осаждаются на сеточках диффузионной батареи. Далее, частицы проходят стадию укрупнения, реализуемую в модуле укрупнителя.

Процесс укрупнения осуществляется для того, чтобы можно было определить концентрацию частиц, которые в своем исходном состоянии не могут быть зарегистрированы оптическими средствами. Далее, укрупнённые частицы проходят счетчик аэрозолей, который предназначен для определения концентрации частиц после их укрупнения. Управление системой в целом производится при помощи компьютера, который также осуществляет первичную обработку полученных данных и накапливает информацию по проведённым замерам.

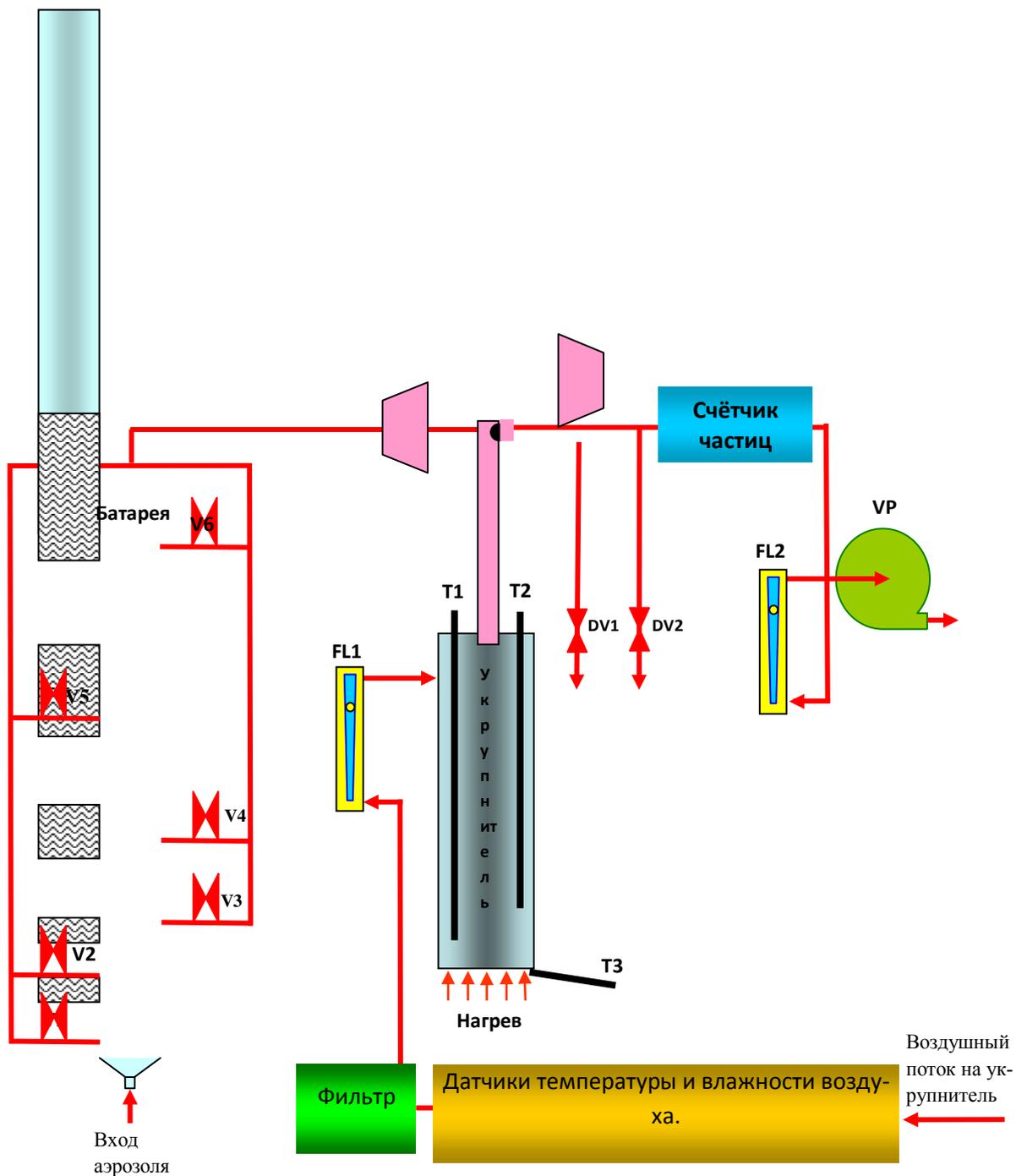


Рис. 2.6 – Блок-схема диффузионного аэрозольного спектрометра: V1-V6 – шаровые клапаны; VP – вакуумный насос; T1, T2, T3 – датчики температуры; DV – дренажные клапаны; FL1, FL2 –расходомеры газа

Клапаны V1-V6 используются для контроля подачи газового потока через определённую стадию батареи.

Датчики температуры используются для контроля температурного режима укрупнителя, обеспечивая необходимую концентрацию паров для конденсаци-

онного роста высокодисперсных аэрозолей. Расходомеры газа используются для контроля величин воздушных потоков, проходящих через батарею и укрупнитель. Дренажные клапаны применяются для дренажа конденсата укрупняющей жидкости из транспортных линий прибора.

Для применения предлагаемой методологии к процессу измерения спектра размеров аэрозольных частиц, как было упомянуто выше, измеряют проскоки через серию диффузионных батарей. Это означает, что измеряются концентрации аэрозоля после прохождения через каждую из диффузионных батарей, которых в нашем случае пять, и через канал без батарей (нулевую батарею). Проскок определяется как отношение концентраций потока с аэрозолем после прохождения через каждую из диффузионных батарей к концентрации после прохождения через нулевую батарею. После этой процедуры полученная экспериментальная кривая проскоков (зависимость проскока от числа диффузионных батарей) подгоняется под зависимость, рассчитанную по формулам:

$$f(x) = \left(1 + \frac{n}{\lambda}\right)^{\gamma} \quad (2.19)$$

где n – число сеточек в диффузионной батарее;

λ_0 и γ – параметры гамма распределения:

$$f(x) = \frac{\lambda_0^{\gamma}}{\Gamma(\gamma)} x^{\gamma-1} e^{-\lambda_0 x} \quad (2.20)$$

В результате такой подгонки, которая сводится к решению двух нелинейных алгебраических уравнений с двумя неизвестными (λ_0 и γ) эти неизвестные вычисляются, и на их основании определяется среднее значение коэффициента диффузии частиц и ширина соответствующего распределения по коэффициентам диффузии. После этого по зависимости между коэффициентом диффузии D и радиусом частицы R определяются средний радиус частицы и ширина соответствующего распределения по размерам, которые полностью описывают распределение частиц по размерам по формуле:

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu R} \left(1 + a \frac{\lambda}{R} + b \frac{\lambda}{R} e^{-\frac{R}{\lambda}}\right) \quad (2.21)$$

где $k=1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹ – постоянная Больцмана;

T – температура;

μ – вязкость газа носителя;

$a=1.257$; $b=0.4$;

$c=0.55$ – постоянные безразмерные величины.

По этим вычисленным параметрам можно легко рассчитать концентрацию частицы в любом необходимом интервале размеров частиц. Следует учитывать, что любое измерение связано с погрешностью, которое при этом возникает. Анализ восстановления распределения частиц по размерам из данных о проскоках их через диффузионные батареи показывает, что, если точность измерения лучше 5%, то можно устойчиво восстановить исходное распределение по размерам. Уменьшить погрешность измерений помогает использование опорного сигнала. Если в процессе одного измерения происходит изменение концентрации аэрозоля, то по измерениям полной концентрации опорного сигнала это изменение учитывается, вводится соответствующий коэффициент в расчеты проскоков, и ошибка уменьшается.

2.7 Метод низкотемпературной адсорбции азота для определения характеристик пор нанопорошков

Существуют несколько теорий, описывающих закономерности физической адсорбции. В случае высокоэнергетических порошкообразных материалов, которыми в частности являются нанодисперсные оксиды, адсорбция имеет полимолекулярный характер. Ее закономерности хорошо описываются в рамках теории, предложенной Брунауэром, Эмметом и Теллером (теория БЭТ по первым буквам фамилий авторов). Согласно этой теории адсорбированная фаза представляет собой совокупность адсорбционных комплексов, которые могут состоять из одной или нескольких молекул адсорбата, связанных с одним адсорбционным центром на поверхности адсорбента [2].

Соответственно уравнение, описывающее закономерности полимолекулярной адсорбции (уравнение БЭТ), для случая адсорбции из газовой фазой имеет вид:

$$A = \frac{A_{\infty} C (p / p_0)}{[1 - (p / p_0) [1 + (c - 1)(p / p_0)]]}, \quad (2.15)$$

где A - величина адсорбции, при давлении газа p ;

A_{∞} - емкость адсорбционного монослоя, приходящаяся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента;

p_s - давление насыщенного пара;

C - константа уравнения.

В настоящее уравнение БЭТ признано, как одно из самых надежных уравнений, используемых для определения удельной поверхности образцов по адсорбционным данным. Уравнение (2.16) можно представить в линейном виде:

$$\frac{p / p_0}{A [1 - (p / p_0)]} = \frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{C - 1}{A_{\infty} C} p / p_0. \quad (2.16)$$

Таким образом, определив соответствующие значения A_{∞} и C , зная A_{∞} , можно рассчитать величину удельной поверхности анализируемого образца $S_{уд}$:

$$s_{уд} = A_{\infty} N_A s_0, \quad (2.17)$$

где N_A – число Авогадро;

s_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в насыщенном мономолекулярном слое.

В случае сферических частиц величину среднего поверхностного диаметра d рассчитывают по формуле:

$$d = \frac{6}{\rho \cdot s_{уд}} \quad (2.18)$$

где ρ - плотность частиц адсорбента.

Метод БЭТ является стандартным при определении удельной поверхности адсорбентов. В качестве адсорбата используют инертные газы, в частности, азот при 77 К, поэтому этот метод называют методом низкотемпературной адсорбции азота. Уравнение БЭТ обычно применимо в интервале p/p_0 от 0,05 до 0,3: при низких давлениях ($p/p_0 < 0,05$) величины адсорбции получаются заниженными, а при высоких давлениях ($p/p_0 > 0,3$) – завышенными [73].

2.8 Рентгенофлуоресцентный метод для определения концентрации примесей в нанопорошках

Рентгенофлуоресцентное определение содержания элементов в нанопорошках основано на зависимости между интенсивностью излучения рентгеновской флуоресценции каждого элемента и его концентрацией в пробе. Для возбуждения флуоресцентного характеристического излучения используется рентгеновский спектр, источником которого служит рентгеновская трубка с родиевым анодом.

Средства измерений, программное обеспечение, расходные материалы и вспомогательное оборудование.

Последовательный спектрометр S4 PIONEER фирмы Bruker AXS с программным обеспечением “SPECTRA^{plus}”. Спектрометр оснащен рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с торцевым окном из бериллия, проточным пропорциональным счетчиком PnO_4 , сцинтилляционным счетчиком, кристаллами анализаторами: LIF (200), LIF (220), Ge, PET, OVO 55. Маска диаметром 34 мм, вакуумный режим.

Программный пакет SPECTRA plus для обработки результатов анализа. Стандартные образцы состава горных пород, руд и минералов. Пресс “HERZOG НТР 40” фирмы “SIEMENS”. Материал связующий (воск) таблетированный K230C70.

Для анализа используются излучатели, приготовленные из порошковых проб в смеси со связующим материалом в виде прессованных таблеток диамет-

ром 40 мм. Пробы породы (или стандартных образцов) высушиваются до постоянного веса в сушильном шкафу при 105°C, подвергаются измельчению до размера зерен менее 50 мкм, смешиваются со связующим агентом (воском) в соотношении материал : воск = 4 : 1. Излучатели прессуются с кольцевым сжатием в течение 60 секунд под давлением 300 кН на прессе “HERZOG НТР 40” . Прессованный слой готовится на подложке из борной кислоты, согласно методике пробоподготовки, рекомендованной фирмой Bruker AXS.

Выводы:

1. Перспективным подходом для получения нанокремнезема на основе гидротермальных растворов является сочетание баромембранного концентрирования и криохимической вакуумной сублимации. Особенность криогранулирования состоит в том, что процесс кристаллизации водного золи кремнезема проводят при температурах, значительно более низких, чем температура заморозки воды. Такое понижение температуры позволяет исключить агрегацию и зафиксировать равномерное распределение наночастиц кремнезема, находящегося в золе, в твердом состоянии. Необходима разработка процессов сублимации золи кремнезема:

- диспергирование золи, криокристаллизация капель дисперсной среды;
- сублимационное удаление растворителя из криогранулянта;
- десублимация растворителя.

2. Для разработки технологии получения нанокремнезема (золи, нанопорошки SiO₂) на основе гидротермальных растворов необходимо применение следующих методов:

- метод фотонной корреляционной спектроскопии, для определения размеров частиц кремнезема в водных средах, с помощью спектрометра динамического рассеяния света;
- метод низкотемпературной адсорбции азота, для определения характеристик пор нанопорошков;

- электронная микроскопия, позволяющий определить размеры, форму и строение наночастиц;
- метод рентгенофазового анализа для количественного анализа соотношения кристаллической и аморфной фазы;
- малоугловое рентгеновское рассеяние дополняет данные электронной микроскопии и позволяет получить представление о величине среднего диаметра частиц;
- данные электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния дополняют также результаты измерений на диффузионном аэрозольном спектрометре.

ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ SiO₂ МЕМБРАННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Для разработки технологии получения концентрированных водных золей кремнезема на основе природных гидротермальных растворов необходимо исследование возможности использования основных мембранных процессов: микрофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса. Это требует проведения экспериментов по извлечению наночастиц кремнезема и их концентрированию на баромембранных установках, содержащих фильтр-патроны с микрофильтрационными, ультрафильтрационными и обратноосмотическими мембранами. Для осуществления программы экспериментов требуется разработка баромембранных установок, на которых могут быть исследованы селективность, проницаемость мембран, образование гелевого слоя при различных физико-химических характеристиках гидротермальных растворов, а также получены образцы концентрированных водных золей кремнезема.

3.1 Проницаемость и селективность мембранного слоя по коллоидному кремнезему

Концентрирование природных гидротермальных растворов для получения водных золей кремнезема требует оценки эффективности основных мембранных процессов – микрофильтрации, обратного осмоса и ультрафильтрации. Природные гидротермальные растворы, содержащие нанодисперсный кремнезем, являются новой средой, концентрирование которой с помощью мембранной техники ранее не выполнялось. Поэтому было необходимо сравнительное изучение эффективности микрофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса для концентрирования нанодисперсного кремнезема в гидротермальных растворах, чтобы разработать оптимальную технологическую схему. Таким образом, стал возможным выбор мембранного процесса, с помощью которого достигается наиболее эффективное концентрирование нанокремнезема в гидро-

термальных растворах. Размеры пор ультрафильтрационных мембран, которые использованы для экспериментов, находились в диапазоне 0,05-0,002 мкм = 50-2 нм, средний диаметр пор – 0,02 мкм = 20 нм (150-50 кД). Проницаемость мембраны определяли по формуле:

$$G = V / (F \cdot t), \quad (3.1)$$

где F – площадь поверхности мембранного слоя, V – объем полученного фильтрата за время t .

Селективность φ_S процесса разделения с помощью мембраны для общего кремнезема находили следующим образом:

$$\varphi_S = (C_t^0 - C_t^f) / C_t^0 = 1 - C_t^f / C_t^0, \quad (3.2)$$

где C_t^0 и C_t^f – общее содержание кремнезема в исходной среде и в фильтрате.

Селективность φ_{CS} процесса разделения с помощью мембраны для коллоидного кремнезема рассчитывали по уравнению:

$$\varphi_{CS} = ((C_t^0 - C_s^0) - (C_t^f - C_s^f)) / (C_t^0 - C_s^0) = 1 - (C_t^f - C_s^f) / (C_t^0 - C_s^0), \quad (3.3)$$

где C_s^0 и C_s^f – концентрации растворенной кремнекислоты в исходном растворе и в фильтрате.

Расход фильтрата Q_f от давления P перед мембранным слоем и от трансмембранного давления ΔP близки к линейной:

$$Q_f = A_1 \cdot S_f \cdot (P_1 - P_0), \quad (3.3-1)$$

$$Q_f = A_2 \cdot S_f \cdot (\Delta P - \Delta P_0), \quad (3.3-2)$$

где $A_{1,2}$ – коэффициенты, зависящие от температуры и вязкости водного потока и от характеристик мембранного слоя (диаметр пор, толщина слоя, количество примесей, накопившихся на поверхности мембранного слоя);

S_f – площадь фильтрации, совпадающая с суммарной площадью поверхности мембранного слоя.

3.2 Выделение диоксида кремния из гидротермального раствора с помощью микрофильтрационных мембран трубчатого типа

В 1-ой серии экспериментов количество введенного коагулянта $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ составляло 1240 мг/50 кг = 24,8 мг/кг. Исходным раствором в 1-ой серии была проба сепарата с общим содержанием SiO_2 – 712 мг/кг. Концентрация катионов Al^{3+} в исходном растворе при этом была 2,0 мг/кг. Раствор насосом подавали на мембранные фильтры, фильтрат накапливался, концентрат рециркулировался в исходную емкость. Исходный объем раствора составлял 50 л. Давление поддерживалось постоянным: $P_1 = 0,176$ МПа, $P_2 = 0,130$ МПа, $P_3 = 0,098$ МПа (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Результаты 1-ой серии эксперимента. Данные по проницаемости мембранного слоя в зависимости от длительности работы установки [5]

№ замера	t, с	$Q_f, m^3/c$	A_1 (m^3/c)/ $m^2 \cdot MPa$	A_2 (m^3/c)/ $m^2 \cdot MPa$	$G,$ л/($m^2 \cdot ч$)
1	0	$25 \cdot 10^{-6}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$0,96 \cdot 10^{-3}$	516
2	480	$22,2 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$0,85 \cdot 10^{-3}$	458
3	900	$18,1 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$0,69 \cdot 10^{-3}$	375
4	1170	$15,3 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$	317
5	1320	$15,3 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$	317
6	1620	$15,3 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$	317
7	2040	$13,3 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$0,51 \cdot 10^{-3}$	275
8	2400	$13,3 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$0,51 \cdot 10^{-3}$	275

Расход фильтрата Q_f при постоянном давлении уменьшался, что вызвано снижением проницаемости мембранного слоя по мере накопления слоя отложений. Результаты эксперимента представлены на (рис. 3.1).

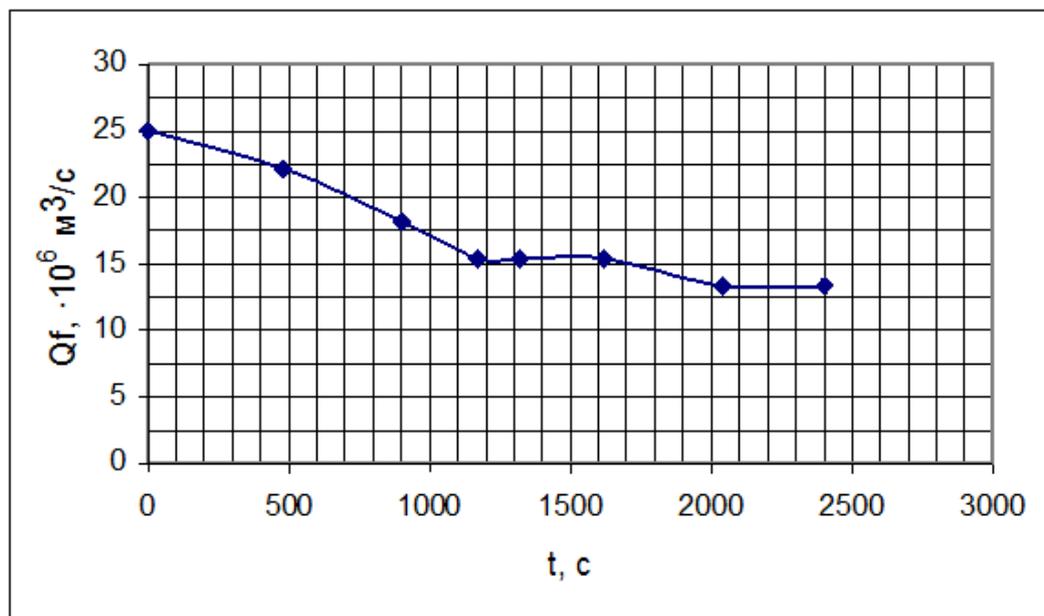


Рис. 3.1 – График зависимости расхода фильтрата от времени в 1-ой серии экспериментов

Во время испытаний проводился отбор проб фильтрата (табл. 3.2). По окончании эксперимента были отобраны пробы концентрата К1, К2, К3 суммарным объемом 4,2 л, (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Результаты 1-ой серии эксперимента. Данные по селективности мембранного слоя в зависимости от длительности работы установки [5]

№ п\п	№ пробы	C _t , H ₄ SiO ₄ мг/л	C _s , H ₄ SiO ₄ мг/л	C _t , SiO ₂ , мг/л	C _s , SiO ₂ , мг/л	φ _{CS}
1	К-1	1275	213,0	797	133	-
2	К-2	1295	223,0	809	139	-
3	К-3	1290	215,0	806	134	-
4	Ф-1	995	210,0	622	131	0,227
5	Ф-2	1040	212,0	650	133	-
6	Ф-3	1000	212,0	625	133	-
7	Ф-4	1000	210,0	625	131	-
8	Ф-5	995	210,0	622	131	-
9	Ф-6	995	205,0	622	128	0,226

Во 2-ой серии экспериментов количество введенного коагулянта Al₂(SO₄)₃·18H₂O составляло 2480 мг/50 л = 49,6 мг/кг. Исходным раствором во 2-ой серии был интегральный фильтрат после 1-ой серии с общим содержанием SiO₂ – 621,9 мг/кг. Концентрация катионов Al³⁺ в исходном растворе при этом

была 4,0 мг/кг. Условия проведения эксперимента оставались прежними, концентрат рециркулировался в исходную емкость. Давление поддерживалось постоянным: $P_1 = 0,176$ МПа, $P_2 = 0,130$ МПа, $P_3 = 0,098$ МПа. Расход фильтрата при постоянном давлении уменьшался, результаты эксперимента представлены в (табл. 3.3) и на (рис. 3.2).

Таблица 3.3 – Результаты 2-ой серии эксперимента. Данные по проницаемости мембранного слоя в зависимости от длительности работы установки

№ замера	№ пробы	t, с	$Q_f, \text{ м}^3/\text{с}$	$A_1, (\text{м}^3/\text{с})/\text{м}^2 \cdot \text{МПа}$	$A_2, (\text{м}^3/\text{с})/\text{м}^2 \cdot \text{МПа}$	G, л/($\text{м}^2 \cdot \text{ч}$)
1	Ф-1	0	$25 \cdot 10^{-6}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$0,96 \cdot 10^{-3}$	516
2	-	240	$20 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$0,76 \cdot 10^{-3}$	412
3	-	420	$16,6 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$0,64 \cdot 10^{-3}$	342
4	-	600	$15,3 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$	317
5	Ф-2	780	$14,4 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$0,55 \cdot 10^{-3}$	299
6	-	1080	$13,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,51 \cdot 10^{-3}$	275
7	Ф-3	1320	$12,5 \cdot 10^{-6}$	$0,94 \cdot 10^{-3}$	$0,48 \cdot 10^{-3}$	258
8	-	1620	$11,7 \cdot 10^{-6}$	$0,88 \cdot 10^{-3}$	$0,45 \cdot 10^{-3}$	243
9	Ф-4	1920	$11,1 \cdot 10^{-6}$	$0,84 \cdot 10^{-3}$	$0,43 \cdot 10^{-3}$	229
10	-	2280	$10,5 \cdot 10^{-6}$	$0,79 \cdot 10^{-3}$	$0,40 \cdot 10^{-3}$	217
11	Ф-5	2820	$10,2 \cdot 10^{-6}$	$0,77 \cdot 10^{-3}$	$0,39 \cdot 10^{-3}$	210

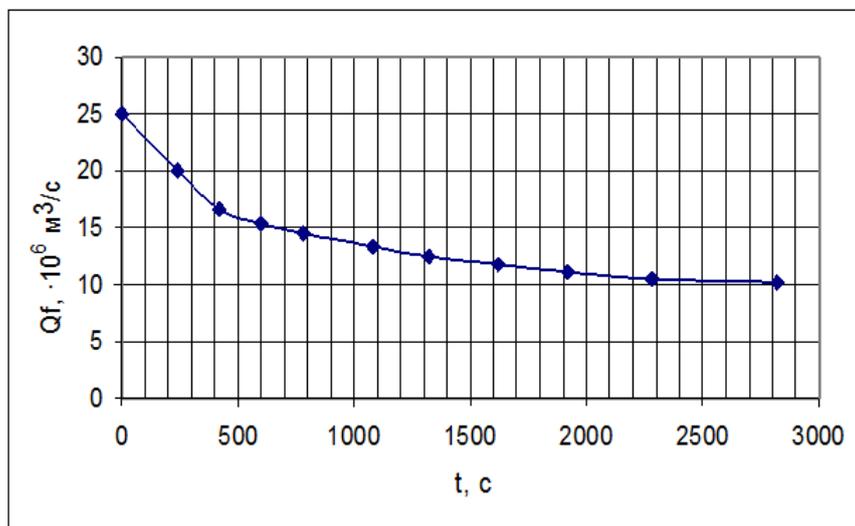


Рис. 3.2 – График зависимости расхода фильтрата от времени во 2-ой серии экспериментов

Во время испытаний проводили отбор проб фильтрата и концентрата (табл. 3.4). По окончании суммарным объемом концентрата составил 3,0 л.

Таблица 3.4 – Результаты 2-ой серии эксперимента. Данные по селективности мембранного слоя в зависимости от длительности работы установки

№ п/п	№ пробы	$C_t, \text{H}_4\text{SiO}_4$ (мг/л)	C_t, SiO_2 (мг/л)	φ_{cs}
1	К-1	1405	878	-
2	К-2	1445	903	-
3	Ф-1	1045	653	0,19
4	Ф-2	985	616	-
5	Ф-3	930	581	-
6	Ф-4	925	578	-
7	Ф-5	985	616	-
8	Ф-6	1125	703	0,21

В 3-ей серии экспериментов количество введенного коагулянта $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ составляло 4464 мг/60 л = 74,4 мг/кг. Исходным раствором в 3-ей серии была проба сепарата с общим содержанием SiO_2 – 712 мг/кг. Концентрация катионов Al^{3+} в исходном растворе составляла 6,0 мг/кг. Условия проведения эксперимента оставались прежними, концентрат рециркулировался в исходную емкость. Давление поддерживалось постоянным: $P_1 = 0,176$ МПа, $P_2 = 0,130$ МПа, $P_3 = 0,098$ МПа. Расход фильтрата при постоянном давлении уменьшался, результаты эксперимента представлены в (табл. 3.5) и на (рис. 3.3 – 3.4).

Таблица 3.5 – Результаты 3-ей серии эксперимента. Данные по проницаемости и селективности мембранного слоя в зависимости от длительности работы установки [5]

№	t, с	$Q_f \cdot 10^6$ м ³ /с	Пробы фильтрата			Пробы концентрата			φ_{cs}	φ_{Al}	$Q_f \cdot \varphi_{cs} \cdot 10^6$	$\varphi_{cs} \cdot Q_f \cdot C_{cs} \cdot 10^6$	G, 10^6 м ² /ч
			C_t, SiO_2	C_s, SiO_2	Al^{3+} мг/кг	C_t, SiO_2	C_s, SiO_2	Al^{3+} мг/кг					
1	0	9,6	517	116	3,48	656	139	4,87	0,22	0,28	2,15	1114	55,2
2	900	4,1	414	131	2,22	656	139	5,56	0,45	0,60	1,86	963	23,9
3	1800	3,2	336	131	1,11	672	139	6,95	0,62	0,84	1,97	1052	18,7
4	3600	2,9	266	123	0,83	694	139	6,12	0,74	0,86	2,16	1196	16,8
5	5400	2,7	313	123	0,56	640	14	6,95	0,62	0,92	1,68	839	15,6
6	7200	2,55	219	123	<0,5	738	147	8,06	0,84	0,94	2,14	1262	14,6

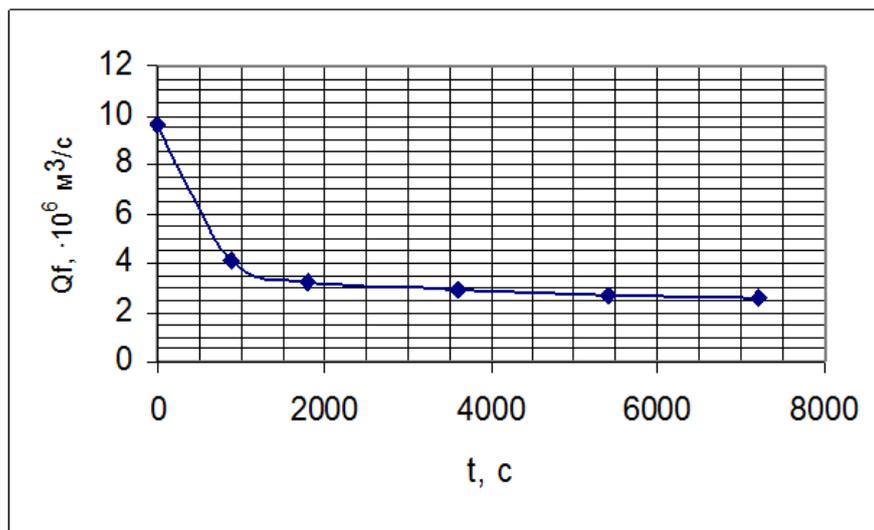


Рис. 3.3 – График зависимости расхода фильтрата от времени в 3-ей серии экспериментов

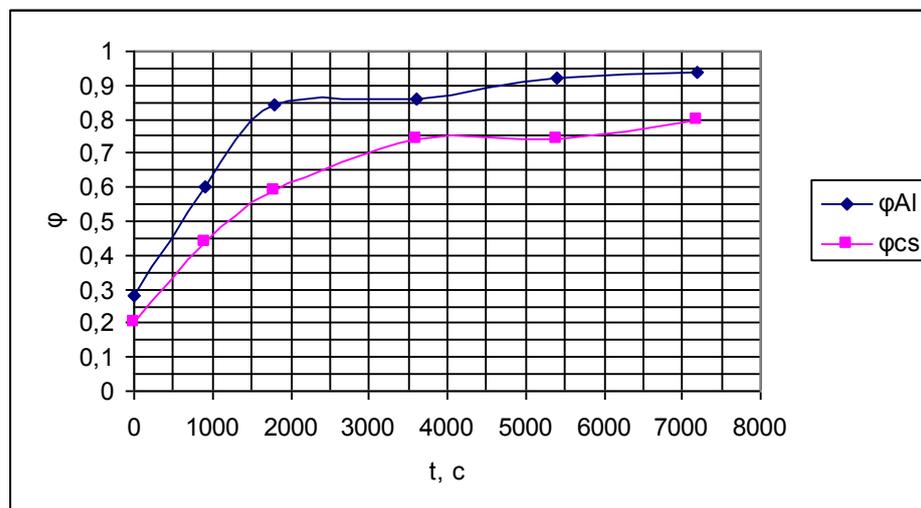


Рис. 3.4 – График зависимости селективности мембранного слоя по коллоидному кремнезему и Al^{3+} в 3-ей серии экспериментов

В 4-ой серии экспериментов количество введенного коагулянта $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ составляло $3943,2 \text{ мг}/53 \text{ л} = 74,4 \text{ мг}/\text{кг}$. Исходным раствором в 4-ой серии был интегральный фильтрат после 3-ей серии с общим содержанием SiO_2 – $571,9 \text{ мг}/\text{кг}$. Концентрация катионов Al^{3+} в исходном растворе при этом была $6,0 \text{ мг}/\text{кг}$. Условия проведения эксперимента оставались прежними, концентрат рециркулировался в исходную емкость. Давление поддерживалось постоянным: $P_1 = 0,176 \text{ МПа}$, $P_2 = 0,130 \text{ МПа}$, $P_3 = 0,098 \text{ МПа}$. Расход фильтрата при постоянном давлении уменьшался, результаты эксперимента представлены в (табл. 3.6) и на (рис. 3.5 – 3.6).

Таблица 3.6 – Результаты 4-ой серии эксперимента. Данные по проницаемости и селективности мембранного слоя в зависимости от длительности работы установки [5]

№	t, с	$Q_f, 10^6 \text{ м}^3/\text{с}$	пробы фильтрата			пробы концентрата			φ_{CS}	φ_{Al}	$Q_f \cdot \varphi_{\text{CS}} \cdot 10^6$	$\frac{\varphi_{\text{CS}} \cdot Q_f}{C_{\text{CS}} \cdot 10^6}$	G, $10^6 \cdot \text{м}/\text{ч}$
			C_t, SiO_2	C_s, SiO_2	Al^{3+} мг/кг	C_t, SiO_2	C_s, SiO_2	Al^{3+} мг/кг					
1	0	14	413	114	4,27	494	109	5,2	0,2	0,1	3,0	1184	80,5
2	900	5,9	368	109	3,86	506	114	5,2	0,3	0,2	2,0	787	33,9
3	1800	4,6	319	105	3,3	506	114	5,2	0,4	0,3	2,0	811	26,4
4	3600	4,0	225	101	3,3	572	114	5,5	0,7	0,4	2,9	1336	23
5	5400	4,1	234	101	1,4	697	123	6,2	0,7	0,7	3,1	1824,7	23,7
6	7200	3,9	225	105	1,4	781	114	9,1	0,8	0,8	3,2	2166	22,8
7	9000	3,9	234	109	1,4	1025	128	13,5	0,8	0,9	3,3	3026	22,5
8	10800	3,3	308	109	2,5	1819	147	24,2	0,8	0,9	2,9	4855	19

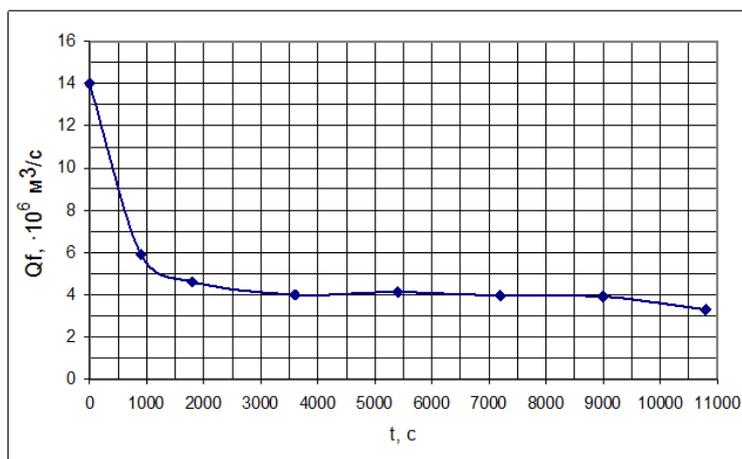


Рис. 3.5 – График зависимости расхода фильтрата от времени в 4-ой серии экспериментов

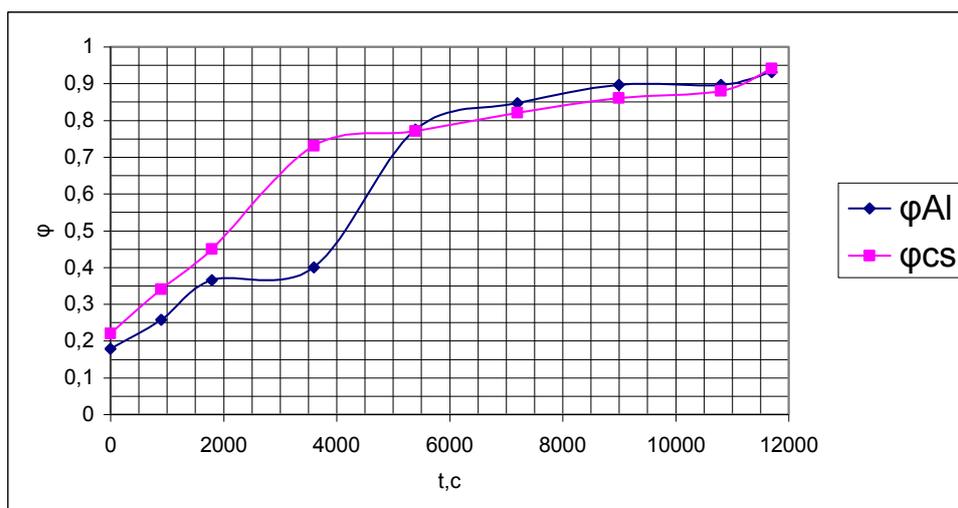


Рис. 3.6 – График зависимости селективности мембранного слоя по коллоидному кремнезему и Al^{3+} в 4-ой серии экспериментов

В 3-ей и 4-ой сериях при количестве введенных катионов Al^{3+} 6 мг/кг селективность по коллоидному кремнезему становилась существенной (табл. 3.5, 3.6, рис. 3.4, 3.6). Селективность по коллоидному кремнезему и по гидроксоформам алюминия непрерывно увеличивалась в зависимости от продолжительности фильтрования. При этом проницаемость мембранного слоя снижалась. Необходимо отметить, что проницаемость мембраны снижалась до определенного значения за некоторое время τ_{dl} : время τ_{dl} было около 2000 с в 3-ей серии, $\tau_{dl} \approx 3500-4000$ с – для 4-ой серии (рис. 3.5; 3.6). После достижения момента времени $t=\tau_{dl}$ чего мало менялась со временем. Селективность возрастала существенно за тот же промежуток времени τ_{dl} , после чего рост селективности замедлялся. Наклон кривых $Q_f(t)$ и $\varphi(t)$ становился значительно меньше при $t \geq \tau_{dl}$ (рис.3.4 – 3.6).

Снижение проницаемости и одновременный рост селективности можно связать с образованием слоя отложений на внешней поверхности мембранного слоя. Время формирования этого слоя τ_{dl} зависит от ряда факторов: 1) количество коллоидного кремнезема в растворе; 2) концентрация введенных катионов металлов; 3) гидродинамические факторы, такие как, скорость обтекания мембранных трубок потоком воды, радиальная скорость фильтрации и давление; 4) диаметр пор твердого мембранного слоя на керамических трубках. Образование гелевого слоя на мембранных трубках происходит в условиях концентрационной поляризации. В 1-ой и 2-ой сериях при сравнительно малой концентрации введенных катионов Al^{3+} 2-4 мг/кг рост слоя отложений проходил медленно и селективность оставалась низкой.

Данные 3-ей и 4-ой серий показывают, что в случае интенсивного роста отложений произведение расхода раствора или проницаемости на селективность $Q_f \cdot \varphi_{cs}$ принимало значения в достаточно узком диапазоне, что позволяет записать следующие равенства:

$$Q_f \cdot \varphi_{cs} \approx PS \quad (3.4)$$

$$G \cdot \varphi_{cs} \approx (Q_f/S_f) \cdot \varphi_{cs} \approx PS/S_f \quad (3.5)$$

Параметр PS зависит от тех же физико-химических факторов, что и время формирования слоя отложений на мембранных трубках τ_{dl} . В 3-ей серии значение параметра PS было в пределах $(1,67-2,14) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$, в 4-ой серии $PS = (2,0-3,37) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ (табл. 3.6).

В 5-ой серии экспериментов количество введенного коагулянта $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ составляло $4960 \text{ мг}/50 \text{ л} = 99,2 \text{ мг}/\text{кг}$. Исходным раствором в 5-ой серии был интегральный фильтрат после 2-ой серии с общим содержанием $\text{SiO}_2 - 703 \text{ мг}/\text{кг}$. Концентрация катионов Al^{3+} в исходном растворе при этом была $8,0 \text{ мг}/\text{кг}$. Условия проведения эксперимента оставались прежними, концентрат рециркулировали в исходную емкость.

Давление в ходе 5-ой серии экспериментов поддерживалось на уровне: $P_1 = 0,176 \text{ МПа}$, $P_2 = 0,130 \text{ МПа}$, $P_3 = 0,098 \text{ МПа}$. Расход фильтрата при постоянном давлении непрерывно уменьшался вследствие снижения проницаемости мембранного слоя. Результаты эксперимента представлены в (табл. 3.7) и на (рис. 3.7 и 3.8).

Таблица 3.7 – Результаты 5-ой серии экспериментов. Данные по проницаемости мембранного слоя в зависимости от длительности работы установки [5]

№ замера	t, с	t ₁ , °С	Q _f , м ³ /с	A ₁ , (м ³ /с)/м ² ·МПа	A ₂ , (м ³ /с)/м ² ·МПа	G, л/(м ² ·ч)
1	0	21,7	$11,6 \cdot 10^{-6}$	$0,88 \cdot 10^{-3}$	$0,45 \cdot 10^{-3}$	240
2	720	24,0	$7 \cdot 10^{-6}$	$0,53 \cdot 10^{-3}$	$0,27 \cdot 10^{-3}$	144
3	1500	26,6	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$0,42 \cdot 10^{-3}$	$0,21 \cdot 10^{-3}$	116
4	2400	30,7	$5,18 \cdot 10^{-6}$	$0,39 \cdot 10^{-3}$	$0,20 \cdot 10^{-3}$	107
5	3300	34,5	$4,89 \cdot 10^{-6}$	$0,37 \cdot 10^{-3}$	$0,19 \cdot 10^{-3}$	100
6	4200	38,3	$4,66 \cdot 10^{-6}$	$0,35 \cdot 10^{-3}$	$0,18 \cdot 10^{-3}$	96,1
7	5100	43,2	$4,52 \cdot 10^{-6}$	$0,34 \cdot 10^{-3}$	$0,17 \cdot 10^{-3}$	93,1

Во время испытаний проводили отбор проб фильтрата и концентрата (табл. 3.8). Конечный объем концентрата составил около 3,0 л.

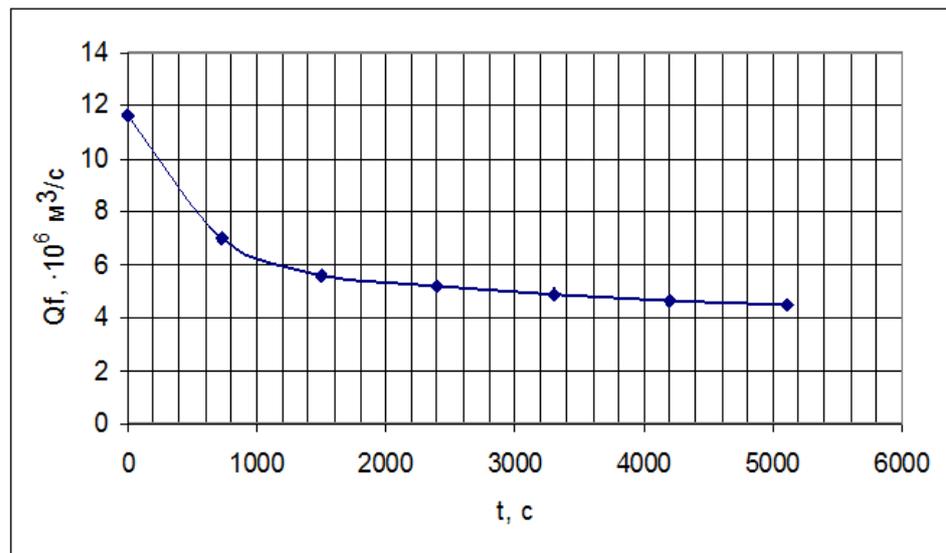


Рис. 3.7 – График зависимости расхода фильтрата от времени в 5-ой серии экспериментов

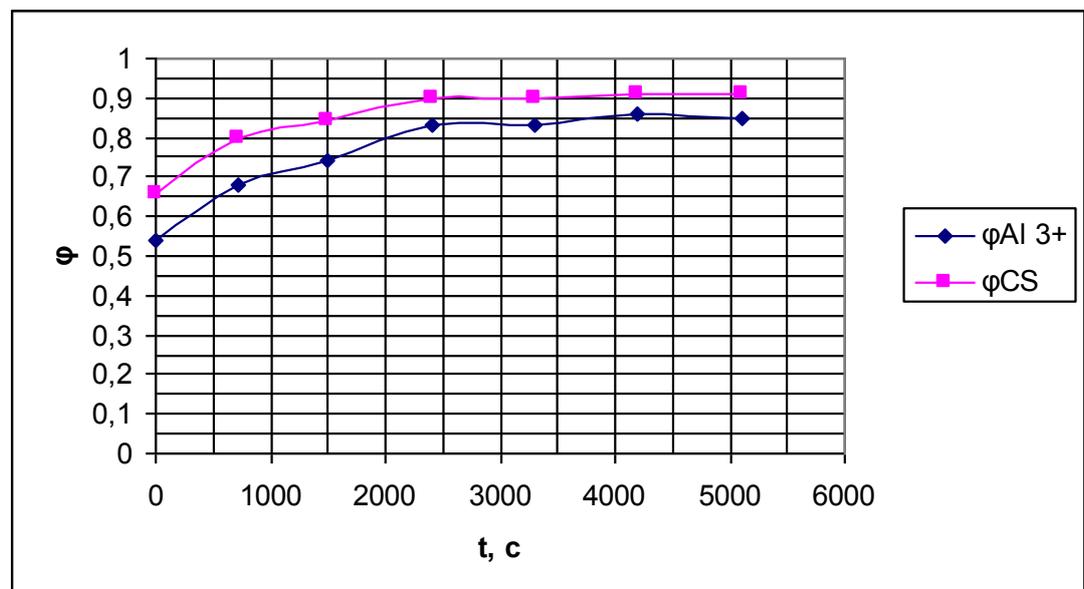


Рис. 3.8 – График зависимости селективности мембранного слоя по коллоидному кремнезему в 5-ой серии экспериментов

Таблица 3.8 – Результаты 5-ой серии эксперимента. Данные по селективности мембранного слоя в зависимости от длительности работы установки [5]

№ п\п	№ пробы	pH	C _t , SiO ₂ мг/л	C _s , SiO ₂ мг/л	Al ³⁺ мг/л	φAl ³⁺	φCS	Q _f · φ _{CS} · 10 ⁶	φ _{CS} · Q _f · C _{CS} · 10 ⁶
1	К-1	7,33	1969	160	70,10	-	-	-	-
2	К-1*	7,31	1969	161	-	-	-	-	-
3	К-2	7,31	2188	173	74,70	-	-	-	-
4	Ф-1	6,90	313	109	3,72	0,54	0,66	7,7	1563
5	Ф-2	6,85	273	109	4,30	0,68	0,80	5,6	919

Продолжение таблицы 3.8

6	Ф-3	6,91	253	108	4,58	0,74	0,84	4,7	682
7	Ф-4	7,04	209	103	3,58	0,83	0,90	4,66	492
8	Ф-5	7,06	226	103	3,58	0,83	0,90	4,4	540
9	Ф-6	7,29	223	103	3,43	0,86	0,91	4,24	508
10	Ф-7	7,00	245	97	3,72	0,85	0,91	4,11	611
11	Ф-8	7,26	271	91	4,58	0,88	0,93	-	-
12	Ф-9	7,27	251	97	4,30	0,89	0,92	-	-

В 6-ой серии экспериментов количество введенного коагулянта $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ составляло $3332 \text{ мг}/34 \text{ л} = 98 \text{ мг}/\text{кг}$.

Исходным раствором в 6-ой серии был интегральный фильтрат после 5-ой серии с общим содержанием SiO_2 – $402,5 \text{ мг}/\text{кг}$. Концентрация катионов Al^{3+} в исходном растворе перед пуском установки была $8,0 \text{ мг}/\text{кг}$. Условия проведения эксперимента оставались прежними, концентрат рециркулировался в исходную емкость. Результаты эксперимента в (табл. 3.9) и на (рис. 3.9 и 3.10).

Таблица 3.9 – Результаты 6-ой серии эксперимента. Данные по проницаемости и селективности мембранного слоя в зависимости от длительности работы установки [5]

№ замера	t, с	$Q_f \cdot 10^6$ $\text{м}^3/\text{с}$	пробы фильтрата		пробы концентрата		φ_{cs}	$Q_f \cdot \varphi_{cs} \cdot 10^6$	$\varphi_{cs} Q_f \cdot C_{cs} \cdot 10^6$	$G, 10^6$ $\text{м}^2/\text{ч}$
			C_t, SiO_2 $\text{мг}/\text{л}$	C_s, SiO_2 $\text{мг}/\text{л}$	C_t, SiO_2 $\text{мг}/\text{л}$	C_s, SiO_2 $\text{мг}/\text{л}$				
1	240	10,87	177	90	247	103	0,40	4,35	626	62,5
2	1020	6,58	149	90	266	103	0,64	4,21	684	37,8
3	1920	5,32	124	90	288	99	0,82	4,36	824	30,6
4	2820	5,1	103	90	288	103	0,93	4,74	875	29,3
5	3420	4,72	94	86	328	103	0,96	4,53	1019	27,1
6	4020	4,54	103	88	369	103	0,94	4,27	1135	26,1
7	4620	3,97	99	86	506	103	0,97	3,85	1551	22,8
8	5040	3,97	86	88	569	117	1,0	3,97	1794	22,8
9	5220	3,97	99	83	619	114	0,97	3,85	1945	22,8

В 5-ой серии время формирования задерживающего слоя отложений составляло $\tau_{dl} = 2500 \text{ с}$, параметр PS принимал значения в диапазоне $(4,11-7,7) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$. В 6-ой серии параметры были следующими: $\tau_{dl} = 2750 \text{ с}$, $PS = (3,85-4,74) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$.

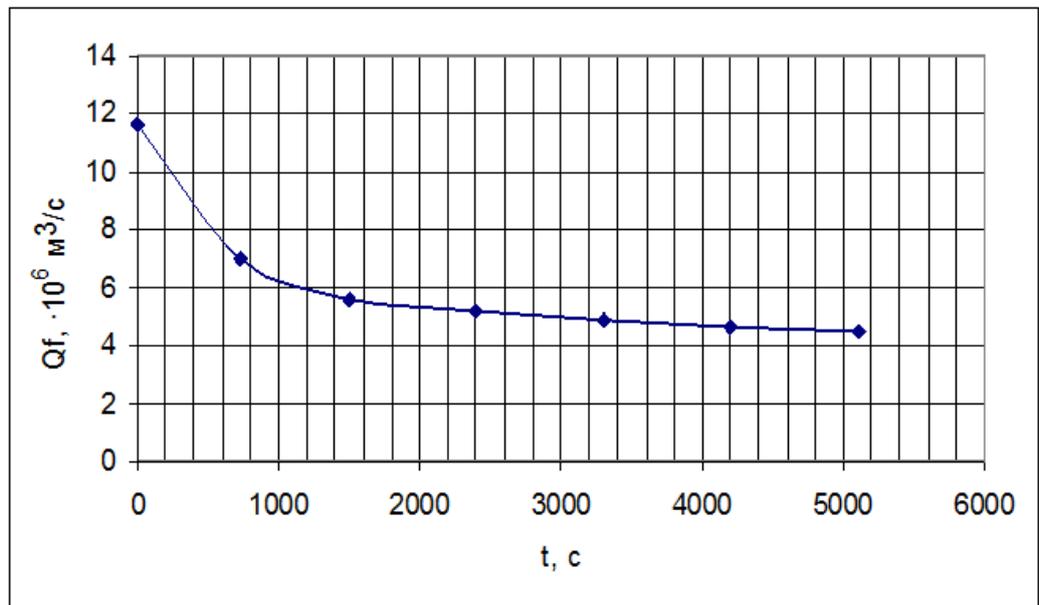


Рис. 3.9 – График зависимости расхода фильтрата от времени в 6-ой серии экспериментов

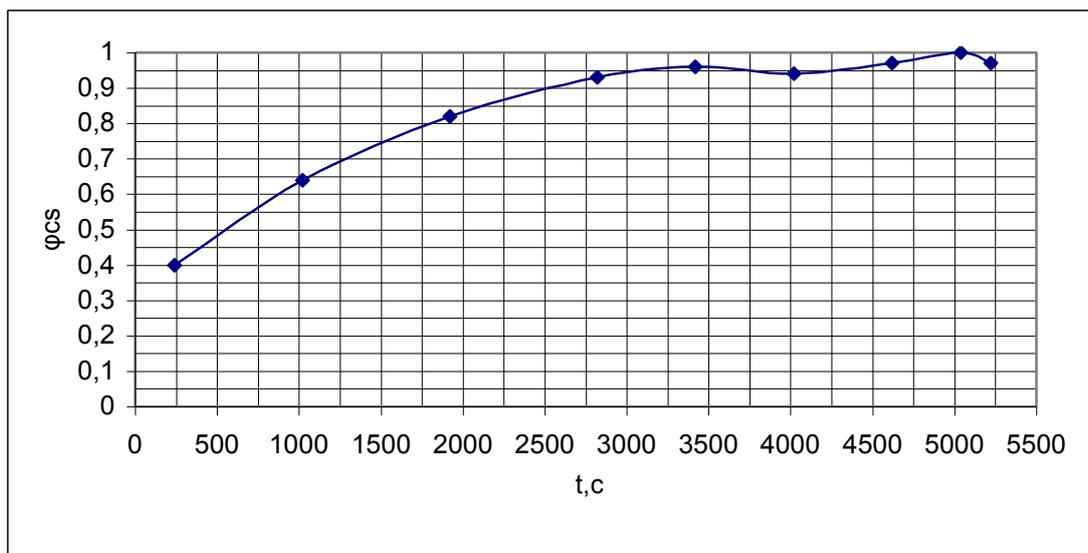


Рис. 3.10 – График зависимости селективности мембранного слоя по коллоидному кремнезему в 6-ой серии экспериментов

Селективности φ_{cs} и φ_{Al} мало отличались между собой, что указывает на активное взаимодействие катионов алюминия и его гидроксоформ с поверхностью коллоидных частиц кремнезема (табл. 3.5 – 3.8). Судя по представленным графикам (рис. 3.4, 3.6, 3.8), кривые $\varphi_{cs}(t)$ и $\varphi_{Al}(t)$ имели одинаковую форму и были расположены близко друг к другу.

Скорость роста кривой $\varphi_{Al}(t)$, также как и кривой $\varphi_{cs}(t)$, характеризовалась высокими значениями при $t \leq \tau_{dl}$. При $t \geq \tau_{dl}$ селективность $\varphi_A(t)$ медленно увеличивалась со временем. Таким образом, можно заключить, что селективность по катионам и гидроксоформам алюминия, также как и селективность по коллоидному кремнезему, определялась формированием слоя отложений на мембранных трубках. Близкий ход кривых $\varphi_{cs}(t)$ и $\varphi_{Al}(t)$ указывает на то, что удержание коллоидных частиц кремнезема и водных форм алюминия могло происходить одновременно.

Очевидно, катионы Al^{3+} и гидроксоформы задерживались преимущественно за счет сорбции их поверхностью частиц кремнезема и образования укрупненных агрегатов, которые не проходили через подвижный задерживающий слой отложений и твердый мембранный слой на керамических трубках. После окончания эксперимента установку БМФ останавливали, мембранные фильтры разбирали и с поверхности мембранных трубок удаляли гелеобразный слой отложений. Материал отложений высушивали и его характеристики изучали методами рентгенофазового, микрозондового, силикатного анализов, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и электронной микроскопии.

В (табл. 3.10 а, б) приведены результаты изучения химического состава образцов отложений, сформировавшихся на мембранных трубках в ходе 5-ой и 6-ой серий экспериментов.

Таблица 3.10 а – Химический состав отложений на мембранных трубках. 5-ая серия экспериментов

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	64,7	64,1	61,3	63,7	67,6	64,1	65,1	66,9	64,30	67,5
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	3,20	3,31	3,21	3,14	3,56	3,25	3,64	3,29	3,35	3,54
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,04	0,07	0,31	0,18	0,35	0,33	0,32	0,31	0,33	0,40
Na ₂ O	1,03	1,17	0,65	0,78	0,79	0,49	0,70	0,62	0,44	0,53
K ₂ O	0,78	0,73	0,52	0,66	0,55	0,47	0,49	0,46	0,49	0,57
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al/SiO ₂	0,026	0,027	0,028	0,026	0,028	0,027	0,096	0,026	0,0276	0,0277

Состав образца определялся в 8-10 контрольных точках на микронзонде КАМЕВАХ 244 с ускоряющим напряжением для электронного пучка 20 кВ, область сканирования 60 мкм. Отношение Al/SiO_2 в образце отложений 5-ой серии составляло 0,0229-0,026, в образце 6-ой серии $Al/SiO_2 = 0,038-0,0445$.

Таблица 3.10 б – Химический состав отложений на мембранных трубках, 6-ая серия экспериментов [5]

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	62,5	62,07	65,7	60,16	70,60	70,5	69,9	65,80
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	5,40	5,06	5,80	5,42	6,74	6,48	5,98	5,71
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,25	0,25	0,24	0,29	0,26	0,32	0,29	0,26
Na ₂ O	0,61	0,40	0,48	0,54	0,77	0,42	0,56	0,60
K ₂ O	0,75	0,73	0,70	0,66	0,82	0,82	0,77	0,73
Al/SiO ₂	0,0457	0,0432	0,0467	0,0477	0,0505	0,0486	0,0452	0,0459

На (рис. 3.11) показаны результаты термогравиметрического анализа, приведены стандартные ДТ-, ДТГ- и ДТА- кривые, полученные на приборе Pyris Diamond TG/DTA фирмы Perkin Elmer.

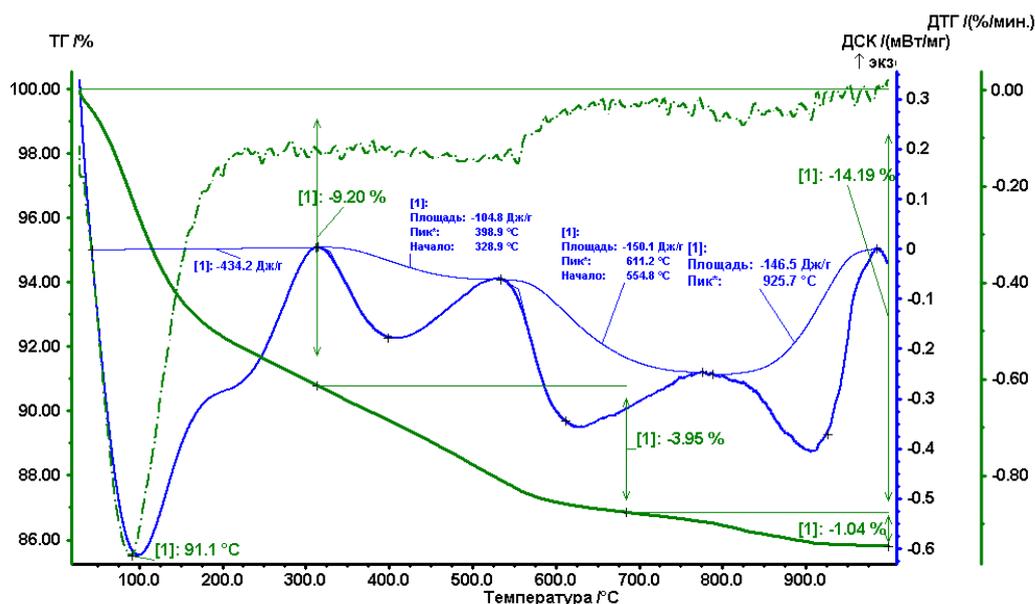


Рис. 3.11 – Данные термогравиметрического анализа образца отложений на мембранных трубках. 6-ая серия экспериментов

Измерения проводили на воздухе, скорость нагрева – $20^{\circ}/\text{мин}$. ДТГ-кривая имеет минимум при температуре $91,1^{\circ}\text{C}$, характерный для аморфных кремнеземов.

3.3 Исследование возможности использования ультрафильтрационных мембранных устройств для извлечения нанодисперсного кремнезема из гидротермальных растворов

Схема установки, использованной в экспериментах с ультрафильтрационными мембранами приведена на (рис. 3.12). Комплекс включал: насос модели RO-900 с напором до 1,0 МПа, мембранный фильтр с ультрафильтрационной мембраной капиллярного типа, манометр, емкости для исходного раствора и фильтрата. В экспериментах по ультрафильтрационному концентрированию применялись мембранные фильтры тупикового типа, при этом в капиллярных трубках фильтра происходит накопление концентрата, а профильтровавшаяся среда проходила через стенки капилляров. По окончании работы установки перекрывали краны 5 и 8, при открытых кранах 6 и 7, концентрат выдавливался в

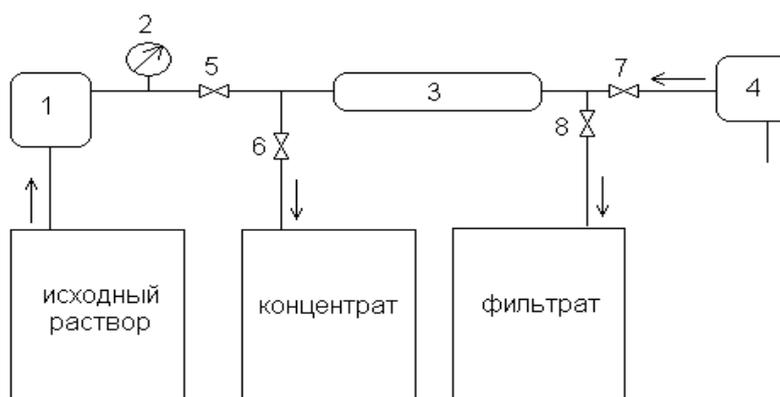


Рис. 3.12 – Схема установки с ультрафильтрационным мембранным фильтром: 1 – насос; 2 – манометр; 3 – ультрафильтрационный мембранный фильтр; 4 – воздушный компрессор; 5,6,7,8 – кран

емкость концентрата из капиллярных трубок патрона в обратном направлении, при помощи воздушного компрессора. Конструкция ультрафильтрационного патрона приведена на (рис. 3.13).

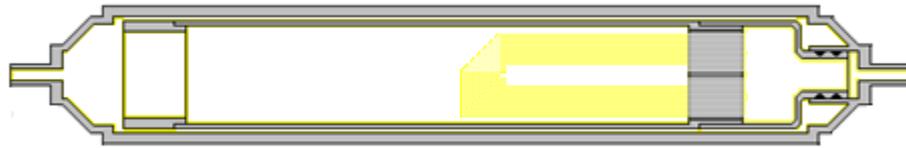


Рис. 3.13 – Конструкция ультрафильтрационного мембранного фильтра

Характеристики ультрафильтрационного патрона малого типоразмера капиллярного типа следующие: площадь поверхности мембранного слоя – 0,31 м², габаритные размеры без обвязки 315x65 мм, количество волокон в патроне 1150 шт. внешний диаметр волокна – 0,6 мм, внутренний диаметр волокна – 0,4 мм, площадь фильтрующей поверхности одного волокна – 0,00027 м², диаметр пор фильтра от 13 нм. Материал капиллярных волокон – гидрофильный полиэфирсульфон.

3.4 Лабораторные эксперименты при 20 °С

Характеристики гидротермального раствора Мутновского месторождения указаны в (табл. 3.11).

Таблица 3.11– Характеристики гидротермального раствора Мутновского месторождения, ионная сила раствора $I_s = 14,218$ ммоль/кг, удельная электропроводность $\sigma_{el} = 1,1-1,3$ мСм/см [5]

Компонент	мг/л	мг-экв/л
Na ⁺	239,4	10,413
K ⁺	42,0	1,074
Ca ²⁺	1,6	0,0798
Mg ²⁺	0,72	0,0592
Fe ^{2+,3+}	<0,1	<0,0053
Al ³⁺	0,27	0,033
NH ₄ ⁺	1,1	0,0609

Продолжение таблицы 3.11

Li ⁺	0,71	0,102
Сумма по катионам	285,9	11,827
Cl ⁻	198,5	5,591
HCO ₃ ⁻	81,0	1,327
CO ₃ ²⁻	19,9	0,663
SO ₄ ²⁻	192	3,99
HS ⁻	4,95	0,15
H ₂ S ⁰	5,92	-
F ⁻	н.о.	н.о.
Сумма по анионам	497	11,7
H ₃ BO ₃	107	-
(H ₄ SiO ₄) _t	1190	-
(H ₄ SiO ₄) _s	222	-
Минерализация M _n , мг/кг	1639	-
pH	9,35	-

В данной серии экспериментов по извлечению кремнезема ультрафильтрацией из гидротермального раствора (сепарат Верхне-Мутновской ГеоЭС), объемом исходного раствора на 1-ой стадии составил 50 литров, с общим содержанием кремнекислоты C_t, H₄SiO₄ – 1020 мг/кг. Установка имела прежние составляющие элементы. Производительность установки по фильтрату составляла 33,4 – 34,8 л/ч. Перепад давлений был на уровне 0,19 – 0,21 МПа. Отбор проб фильтрата из потока и замеры расходов производились через равные промежутки времени 12-14 минут, TDS – солесодержание, результаты представлены в (табл. 3.12).

Таблица 3.12– Результаты лабораторного эксперимента по ультрафильтрационному извлечению кремнезема из гидротермального раствора при 20°C (2-ая серия)

Время отбора пробы, мин./проба	ΔP, кг/см ²	Q, л/час	TDS, мг/л	C _t , H ₄ SiO ₄ мг/л	C _s , H ₄ SiO ₄ мг/л
0/Исх	-	-	873	1020	212
12/Ф-1	1,9	33,9	945	675	206
25/Ф-2	2	34,8	972	698	207
38/Ф-3	2,1	34,2	992	723	205
52/Ф-4	2	34,8	970	845	210
67/Ф-5	2	34,2	972	758	203
78/Ф-6	2	33,4	955	865	202
Φ _{инт}	-	-	945	640	206
К-1	-	-	945	1312	735
К-2	-	-	113	3275	189

По окончании эксперимента концентрат из капилляров был выдавлен подачей дистиллята объемом 500 мл, в обратном направлении. Отобрана проба концентрат К-1 (первые 140 мл. выдавленные из патрона) с содержанием Ct , H_4SiO_4 – 131250 мг/л, Cs , H_4SiO_4 – 735 мг/л, TDS – 945 мг/л, и разбавленная дистиллятом проба К-2 (370 мл), с содержанием Ct , H_4SiO_4 – 3275 мг/л, Cs , H_4SiO_4 – 189 мг/л, TDS – 113 мг/л. Полученный концентрат К-1 с содержанием SiO_2 82 г/л, при солесодержании TDS – 0,9 г/л, что в 128,7 раза превышает концентрацию кремнезема в исходном растворе сепарата – 637,5 мг/кг, и всего в 1,08 раза отличается от солесодержания исходного раствора, является серьезным показателем возможности применения мембранного концентрирования для извлечения из гидротермального теплоносителя ГеоЭС кремнезема, в количествах сопоставимых с промышленными, при минимальном содержании примесей в получаемом сырье. В пробе К-1 так же отмечено повышение содержания Cs , H_4SiO_4 – 735 мг/л, что в 3,46 раза выше содержания растворенной кремнекислоты в исходном растворе.

Лабораторные эксперименты по извлечению концентрата из капилляров ультрафильтрационных патронов. В следующем эксперименте исходной средой был объединенный концентрат, собранный в эксперименте 3-ей стадии, объемом 2,5 литра и содержанием H_4SiO_4 – 10000 мг/л. Производительность установки по фильтрату составляла 28 л/ч. Перепад давлений был на уровне 0,2–0,25 МПа. Концентрирование проходило в режиме зацикливания потока фильтрата в емкость с исходным раствором. Отбор проб концентрата производился через каждые 60 минут путем выдавливания из капилляров в каждой серии исходным раствором. Результаты лабораторного эксперимента приведены в (табл.3.13).

Таблица 3.13 – Результаты лабораторного эксперимента

Время отбора пробы, час работы-проба	Ct , SiO_2 мг/л	Cs , SiO_2 мг/л	Объем пробы
1-К1	24531	243	50
1-К2	22656	218	50
1-К3	20234	190	50

Продолжение таблицы 3.13

1-К4	10312	173	100
1-К5	11250	148	100
2-К1	18906	208	150
2-К2	9140	165	100
2-К3	4531	147	100
3-К1	19531	215	150
3-К2	12265	181	100
3-К3	5242	151	100
4-К1	-	-	150
4-К2	5937	148	150
5-К1	-	-	150
5-К2	4500	140	150
6-К1	10390	222	100
6-К2	7421	190	100
7-К1	2875	-	100
7-К2	3687	-	100
8-К1	2062	-	100
8-К2	2656	-	100

На следующей стадии концентрирования исходной средой был объединенный концентрат, собранный в предыдущем эксперименте, с содержанием H_4SiO_4 – 10000 мг/л и суммарным объемом 1,150 литра. Концентрирование проходило в режиме закливания потока фильтрата в емкость с исходным раствором. Отбор проб концентрата производился через каждые 60 минут путем выдавливания из капилляров в каждой серии исходным раствором. Результаты лабораторного эксперимента по ультрафильтрационному концентрированию кремнезема из ранее полученного концентрата при 20°C с извлечением путем выдавливания концентрата из капилляров в обратном направлении исходным раствором представлены в (табл. 3.14).

Таблица 3.14 – Результаты лабораторного эксперимента

Проба	Плотность, г/дм ³	C_t , SiO_2 мг/л	C_s , SiO_2 мг/л	Объем пробы
3стК1	1015	28164,1	264,4	100
3стК2	1010	22226,6	233,8	100
3стК3	1004,5	5312,5	198,1	100
3стК4	1000	3281,3	165,0	150
Фсум	1002	7375	-	-

После экспериментов по извлечению кремнезема из гидротермального раствора необходимо производить промывку мембранных аппаратов, это связа-

но с тем, что в капиллярах фильтров происходит накопление концентрата, вызывающее падение проницаемости фильтров и их производительности. Результаты лабораторного эксперимента по промывке ультрафильтрационных мембранных фильтров после экспериментов по концентрированию кремнезема приведены в (табл.3.15).

Таблица 3.15 – Результаты лабораторного эксперимента

Время отбора пробы,		TDS, мг/л	C _t , SiO ₂ мг/л	C _s , SiO ₂ мг/л	Объем пробы
мин	проба				
0	ПР1	972	1531	127	100
3	ПР2	1	10,6	6,6	180
6	ПР3	3	0,0	0,0	180
9	ПР4	2	3,5	2,7	250
12	ПР5	2	2,7	2,0	250
17	ПР6	1	2,7	1,6	250
22	ПР7	1	1,6	2,0	180
27	ПР8	1	1,6	1,0	250
32	ПР9	1	2,7	1,0	250
37	ПР10	0	2,7	1,0	250
42	ПР11	1	2,0	0,55	250
47	ПР12	1	3,1	0,55	250
	Фсум	4	5,2	2,7	500

Лабораторные эксперименты по извлечению кремнезема из гидротермальных растворов с применением ультрафильтрационных мембранных фильтров среднего типоразмера NFY 4021S при 20°C.

Для установления гидродинамических характеристик фильтра были проведены испытания на водопроводной воде, предварительно подготовленной в системе префильтров (волоконный грубый фильтр с диаметром пор 5 мкм). Схема фильтрования: прямой отвод фильтрата и концентрата без рециркуляции при температуре: 17,5 °С. В эксперименте менялся угол закрытия задвижки на отводе концентрата, при этом наблюдалось повышение перепада давления на мембранном слое и увеличение расхода фильтрата, результаты приведены в (табл. 3.16) и (рис. 3.14), где ΔP –перепад давления на мембранном слое, Q_s – суммарный расход раствора на входе в фильтр-патрон, Q_f – расход фильтрата, Q_c – расход концентрата.

Таблица 3.16 – Гидродинамические характеристики ультрафильтрационного патрона среднего типоразмера.

№ замера	ΔP , МПа	Q_s , м ³ /ч	Q_f , м ³ /ч
1	0,030612	1,26	0,198
2	0,034694	1,2	0,258
3	0,040816	1,2	0,3
4	0,046939	1,068	0,336
5	0,052653	0,99	0,384
6	0,058776	0,93	0,42
7	0,06449	0,84	0,456
8	0,070204	0,78	0,492
9	0,07551	0,72	0,516
10	0,087755	0,63	0,63

Следующие лабораторные эксперименты проводились на геотермальном растворе. В первом эксперименте исходной средой был сепарат Мутновской ГеоЭС (проба 0-51). Сепарат был предварительно очищен от грубых взвесей в системе префильтров с диаметром пор 5 мкм. Температура 17,5 °С, суммарный объем фильтруемой среды: 530 л, объем конечного концентрата, слитый из фильтра: 0,5 л, объем концентрата полученного в результате сбора первой порции промывки Пр1: 3,0 л, время работы установки 9 часов. Гидродинамические характеристики потоков следующие: перепад давления на мембранном слое (ΔP) – 0,2 МПа.

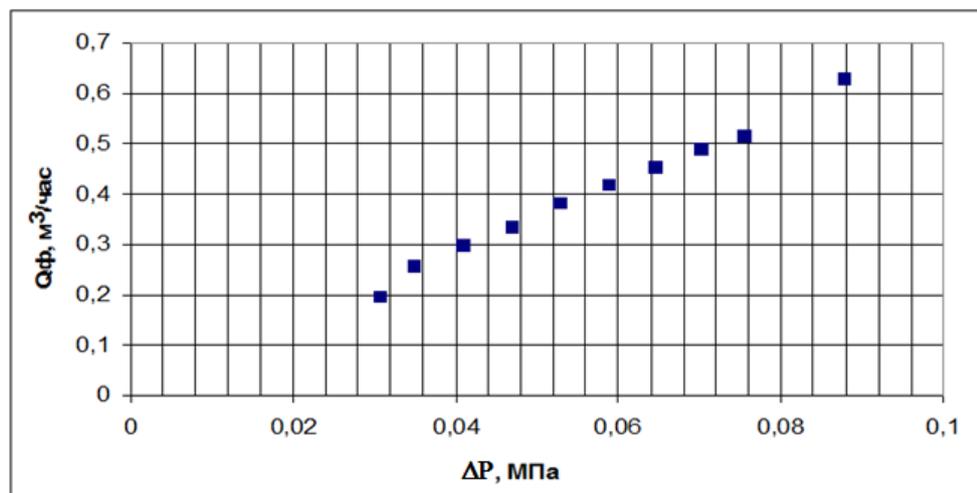


Рис. 3.14 – Зависимость производительности фильтра по фильтрату от перепада давления на мембранном слое при уменьшении расхода на подаче в 2 раза, за счет боковой отводки

Результаты испытаний укрупненного модуля с ультрафильтрационными мембранами.

Экспериментальная установка состояла из двух полиэтиленовых емкостей-1, четырехпатронного баромембранного модуля-6, запорной и измерительной арматуры-4,4 и центробежных насосов-2,3. Оборудование БМУ размещалось в металлическом контейнере 1,5x2x6 м. Схема размещения оборудования представлена на (рис. 3.15).

Испытание БМУ. Сепарат из бетонного пруда охладителя Мутновской ГеоЭС закачивался насосом-2, в емкости-1, где происходило его охлаждение, затем насосом-3 подавался в баромембранный модуль-6, состоящий из 4-х УФ-патронов среднего типоразмера в режиме тупикового фильтрования с рециркуляцией фильтрата в приемную емкость. Таким образом, происходило обеднение среды в емкости и накопление концентрата в фильтрах. Время каждой серии фильтрования составляло от 2 до 5 часов, по окончании фильтрования концентрат сливался из фильтров через выход концентрата. Получали пробы объемом от 1 до 1,5 литра.



Рис 3.15 – Установка с баромембранными фильтрами

Первая проба была получена по истечении 4-х часов после пуска установки на охлажденном сепарате. Перепад давления на мембранном слое составлял 0,14 МПа, расход раствора проходящего через установку – 1,2 м³/ч. Во время слива концентрата с фильтрпатронов, наблюдалась неравномерность распределения частиц SiO₂ по объему, слив производился одновременно с четырёх фильтр-патронов в общую ёмкость. Получен раствор мучнистого цвета объемом 1,5 л, плотностью 1015 г/дм³.

Вторая проба была получена по истечении 4-х часов. Перепад давления на мембранном слое составлял 0,14 МПа, расход раствора проходящего через установку – 1,2 м³/ч. Учитывая неравномерность распределения частиц во всем объеме концентрат сливали поочередно с каждого фильтра и, разделяя на фазы, выделили концентрат плотностью 1010 г/дм³ объемом около 700 мл и 0,5 л плотностью 1005 г/дм³.

Третья проба была получена по истечении 4-х часов фильтрования, перепад давления на мембранном слое составлял 0,14 МПа, расход раствора проходящего через установку – 1,2 м³/ч. Полученный раствор был прозрачен по сравнению с предыдущими, объемом 1,5 л, плотностью 1002 г/дм³. После этого слили сепарат из первой емкости, наполнили новой средой и перешли к работе со второй емкостью, температура в которой составляла на тот момент 31 °С.

Четвертая проба была получена из новой порции сепарата после 4-х часов фильтрования. Перепад давления на мембранном слое составлял 0,16 МПа, расход раствора проходящего через установку – 1,5 м³/ч. Получен прозрачный раствор объемом 1,5 л, плотностью 999 г/дм³. Данная разреженность концентрата скорее всего обусловлена проскоком частиц SiO₂ вследствие увеличения перепада давления на мембранном слое. Поэтому давление в БМУ понизили, а полученный концентрат перевели в приемную емкость.

Пятая проба была получена по истечении 5-ти часов, перепад давления на мембранном слое составлял 0,14 МПа, расход раствора проходящего через установку – 1,2 м³/ч. Учитывая неравномерность распределения концентрированных частиц во всем объеме концентрат сливали поочередно с каждого

фильтра и, разделяя на фазы, отделили концентрат плотностью 1025 г/дм^3 в объёме около 600 мл и 0,5 л плотностью 1015 г/дм^3 .

Далее концентрирование проводили по аналогичной схеме, а при сливе концентрат разделяли по плотности и накапливали в разных емкостях.

По окончании эксперимента были получены три образца концентратов с разной плотностью и содержанием SiO_2 :

1. $V = 850 \text{ мл}$, $\rho_s = 1022 \text{ г/дм}^3$, $\text{pH} = 9,18$, $\text{TDS} = 758 \text{ мг/л}$, содержание SiO_2 -40 г/дм^3 .

2. $V = 3,5 \text{ л}$, $\rho_s = 1015 \text{ г/дм}^3$, $\text{pH} = 9,18$, $\text{TDS} = 732 \text{ мг/л}$, содержание SiO_2 -28 г/дм^3 .

3. $V = 7,5 \text{ л}$, $\rho_s = 1003 \text{ г/дм}^3$, $\text{pH} = 9,18$, $\text{TDS} = 712 \text{ мг/л}$, содержание $\text{SiO}_2 = 7 \text{ г/дм}^3$.

Очевидно, что максимально плотная среда с высоким содержанием SiO_2 получается при первом пуске на исходном сепарате и при относительно невысоком перепаде давления на мембранном слое.

Также был испытан ультрафильтрационный фильтр патрон крупного типоразмера с общей площадью мембранного слоя 10 м^2 (рис. 3.16). Так как фильтрующий элемент его выполнен из керамики и более температуростойкий было принято решение концентрировать раствор напрямую без предварительного охлаждения.

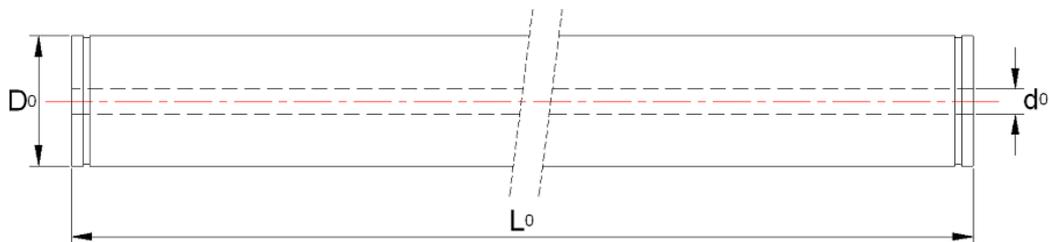


Рис.3.16 – Мембранный модуль AquaFlex HP SXL55

Сепарат из пруда- охладителя насосом – 2 подавался в фильтр патрон – 7, где происходило накопление концентрата перепад давления на мембранном слое составлял 0,3 МПа. По истечении 15 мин. Давление упало до 0,22 МПа, что было обусловлено проскоком концентрированной среды в фильтрат, в

следствии деформации крышки фильтра от высокой температуры. Была отобрана проба концентрата $V = 7$ л, плотностью 1001 г/дм^3 , $\text{TDS} = 760 \text{ мг/л}$, содержание $\text{SiO}_2 - 4 \text{ г/дм}^3$.

Спецификация мембранного модуля AquaFlex HP SXL55 указана в (табл.3.17).

Таблица 3.17 – Спецификация модуля

Тип модуля	Внутренний диаметр мембраны, мм	Площадь фильтрующей поверхности, м^2	Входное соединение D_0 , мм	Длина модуля L_0 , мм	Соединение отвода пермеата d_0 , мм	Параметр минимальной отсекаемой массы частиц, кД
AquaFlex HP	0,8	55	220,0	1537,5	42,6	50

Модуль работает в режиме тупиковой фильтрации (рис. 3.17) с проведением регулярных обратных (BW) и химически усиленных (CEB) промывок полученным пермеатом.

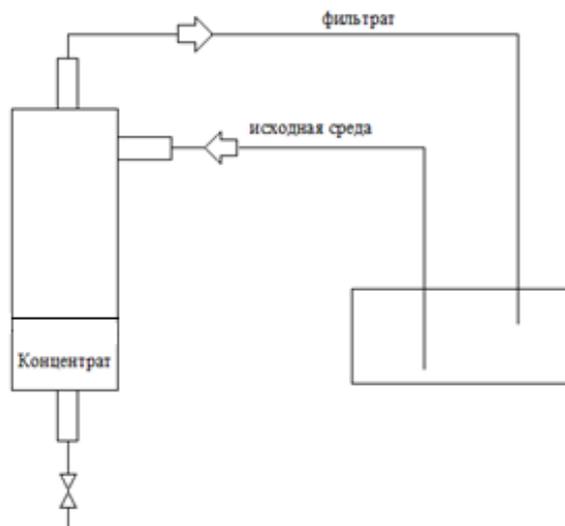


Рис. 3.17 – Схема тупикового мембранного концентрирования

Наиболее распространенное применение – фильтрация воды из поверхностных источников. Общие характеристики мембраны: гидрофильный композиционный

материал из поливинилпирролидона и полиэфирсульфона (материал запатентован); микропорная ассиметричная структура (табл. 3.18).

Таблица 3.18 – Материалы конструкции

1	корпус	ПВХ
2	Распределитель потока	ПВХ/Полипропилен
3	торцевая заливка	Полиуритановая смола
4	мембрана	Полиэфирсульфон/Поливинилпирролидон

Высокая эффективность, низкая подверженность загрязнению; может применяться также и для предварительной очистки морской воды.

3.5 Исследование возможности использования обратноосмотических мембранных устройств для извлечения нанодисперсного кремнезема из гидротермальных растворов

В ходе очередного третьего этапа были изучены обратноосмотические мембраны – их селективность и проницаемость. Селективность мембранного слоя показывает какая часть примесей будет удержана мембранным слоем, проницаемость – объемный расход фильтруемой среды через единицу площади поверхности мембранного слоя, то есть производительность мембранного устройства. После экспериментального определения селективности и проницаемости можно оценить насколько эффективным окажется использование обратноосмотических мембран по сравнению с микрофльтрационными для получения концентрированных золь кремнезема. Селективность обратноосмотических мембран по наночастицам кремнезема и их проницаемость по гидротермальным растворам не изучались. Размер пор такого типа мембран находится в диапазоне 1,0-0,1 нм.

Схема установки и параметры обратноосмотических мембран. Схема установки, использованной в экспериментах с обратноосмотическими мембранами приведена на (рис. 3.20). Комплекс включал насос модели RO-900 с напором до 1,0 МПа, устройство для автоматического регулирования подачи насоса, адап-

тер для преобразования сетевого сигнала в постоянное напряжение 24 В, мембранный фильтр с обратноосмотической мембраной из тонкопленочного композита, манометр, емкости для исходного раствора, фильтрата и концентрата.

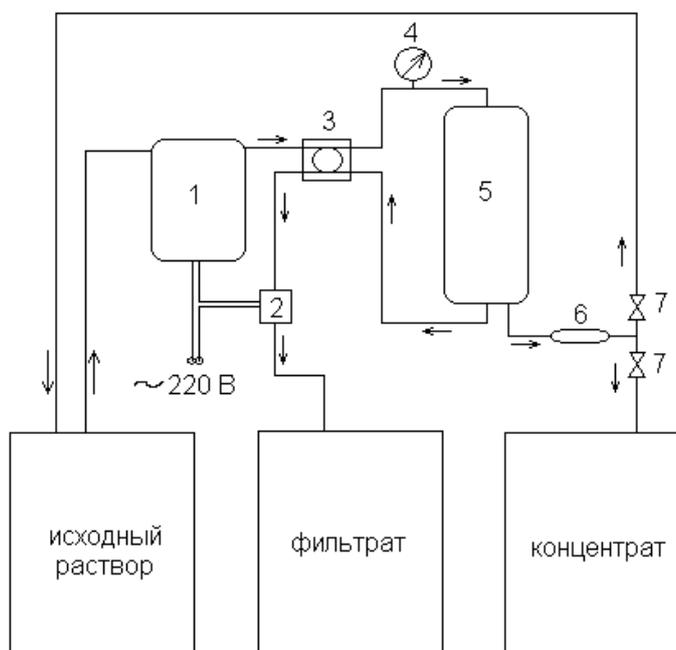


Рис. 3.20 – Схема установки с обратноосмотическим мембранным фильтром:
1 – насос; 2 – блок автоматической защиты насоса; 3 – клапан; 4 – манометр; 5 – обратноосмотический мембранный фильтр; 6 – дроссель, регулятор давления; 7 – кран

Параметры низконапорных обратноосмотических элементов рулонного типа Desal[®]TFM, использованных в экспериментах приведены ниже в (табл. 3.19, 3.20).

Таблица 3.19 –Параметры обратноосмотических элементов

Назначение	Высокоэффективная очистка питьевой воды
Типовое рабочее давление	4-5 бар
Максимальное рабочее давление	17 бар
Максимальная температура	35°C
Диапазон рН	4 -11
Ориетировочная фильтрующая поверхность	0,3 м ²
Ориентировочный размер пор	0,001-0,0001 мкм

Изображение рулонного мембранного элемента представлены на (рис. 3.21).

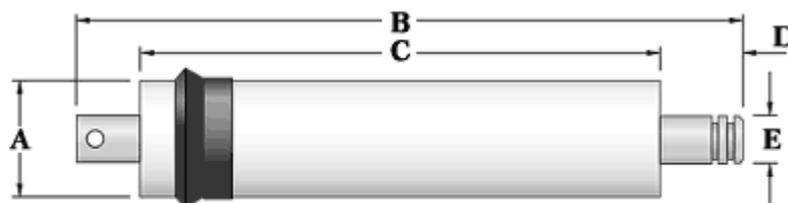


Рис. 3.21 – Обратноосмотический мембранный фильтр

Таблица 3.20 – Размеры обратноосмотического мембранного элемента

Модель	A, мм	B, мм	C, мм	D, мм	E, мм
TFM-36	45,7	298	254,0	22,2	17,2
TFM-50	45,7	298	254,0	22,2	17,2
TFM-75	45,7	298	254,0	22,2	17,2
TFM-100	45,7	298	254,0	22,2	17,2

Лабораторные эксперименты при 20 °С (1-ая серия). Лабораторные эксперименты проводились для получения концентрированных водных гидрозолей кремнезема из сепарата скважин Мутновского месторождения. Диапазон значений рН исходного сепарата 8,0-9,4, концентрации кремнезема $C_t=500-1000$ мг/кг. Средний радиус наночастиц кремнезема составлял 8-12 нм. Данные по химическому составу исходного гидротермального раствора приведены в (табл. 3.21).

В лабораторных условиях при 20 °С были проведены эксперименты по извлечению кремнезема из раствора сепарата на обратноосмотическом мембранном комплексе (диаметр пор – 0,1 – 1 нм).

Производительность установки по фильтрату составляла 3,5-4,5 л/ч, производительность по концентрату – 20 л/ч. Перепад давлений, требуемый для обеспечения такого расхода, был на уровне 0,45-0,55 МПа. Получены концентраты с содержанием SiO_2 до 15600-17000 мг/кг при электропроводности 17,07 мСм/см, что в 23,0-24,8 раза превышает концентрацию кремнезема в исходном растворе сепарата – 685-700 мг/л, и в 12,63 раза электропроводность исходного раствора - 1,351 мСм/см. Общее содержание кремнезема в фильтратах на первой стадии фильтрования снижалось до 27,0 мг/кг, электропроводность до

0,1426 мСм/см (табл.3.21). Таким образом, на первой стадии фильтрования селективность по коллоидному кремнезему достигала практически 1,0, селективность по общему кремнезему 0,96, обобщенная селективность по ионам – 0,894.

Таблица 3.21 – Характеристики гидротермального раствора Мутновского месторождения, ионная сила раствора $I_s = 14,218$ ммоль/кг, удельная электропроводность $\sigma_{el} = 1,1-1,3$ мСм/см

Компонент	мг/л	мг-экв/л
Na ⁺	239	10,4
K ⁺	42,0	1,074
Ca ²⁺	1,6	0,0798
Mg ²⁺	0,72	0,0592
Fe ^{2+,3+}	<0,1	<0,0053
Al ³⁺	0,27	0,033
NH ₄ ⁺	1,1	0,0609
Li ⁺	0,71	0,102
Сумма по катионам	285	11,8
Cl ⁻	198	5,59
HCO ₃ ⁻	81,0	1,32
CO ₃ ²⁻	19,9	0,663
SO ₄ ²⁻	192	3,99
HS ⁻	4,95	0,15
H ₂ S ⁰	5,92	-
F ⁻	н.о.	н.о.
Сумма по анионам	496	11,7
H ₃ BO ₃	106	-
(H ₄ SiO ₄) _t	1190	-
(H ₄ SiO ₄) _s	222	-
Минерализация M _h , мг/кг	1638	-
pH	9,35	-

Результаты, полученные в экспериментах с обратноосмотической мембраной, показали возможность извлечения кремнезема в форме молекул ортокремниевой кислоты. Это может быть основой нового технологического подхода, позволяющего устранить стадию старения и роста коллоидных частиц перед фильтрованием и получить из горячего раствора при 140-160 °С концентраты кремнекислоты, в которых проводится нуклеация и поликонденсация с образованием частиц заданного размера.

Эксперименты по обратноосмотическому концентрированию при повышенных температурах.

На Верхнее-Мутновской и Мутновской ГеоЭС проводились эксперименты по обратноосмотическому концентрированию колоидного кремнезема и кремнекислоты из горячего гидротермального раствора, подвергнутого старению в дренажных бассейнах Верхне-Мутновской и Мутновской ГеоЭС.

Воду для испытаний отбирали из грунтового бассейна для приема сточных вод Верхне-Мутновской ГеоЭС. Схема испытаний включала: исходную емкость сепарата (60 л), насос, картридж с обратноосмотической мембраной типа Desal[®]TFM, приемную емкость для фильтрата (2,5-3,0 л), помещенную в водный термос при 50 °С. Сепарат отбирался с температурой 62 °С из дренажного бассейна вблизи модуля станции, вода в бассейне была мутной и опалесцировала, перед испытанием установки вода не подвергалась старению.

Температура испытаний: при получении фильтрата 1-ой ступени – 62 °С, при получении фильтрата 2-ой ступени – 55 °С. Перепад давления: $\Delta P = 0,32-0,34$ МПа. Производительность установки по фильтрату: $Q_f = 170$ мл / 60 с = 10,19 л/ч, проницаемость мембраны была $G = 170 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / 60 \cdot 0,3 \text{ м}^2 \cdot \text{с} = 9,44 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{с}$, коэффициент $A_2 = 9,44 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{с} / 0,34 \text{ МПа} = 2,77 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}$

Содержание кремнезема SiO₂ в исходной воде: $C_t = 718,75$ мг/кг, $C_s = 200,0$ мг/кг, TDS = 750 мг/л, pH = 9,25, содержание кремнезема SiO₂ в фильтрате первой ступени: $C_t = 156,25$ мг/л, $C_s = 150,0$ мг/л, TDS = 110 мг/л, pH = 9,06, содержание кремнезема SiO₂ в фильтрате второй ступени: $C_t = 43,75$ мг/л, $C_s = 50,0$ мг/л, TDS = 30 мг/л, pH = 9,10.

Селективность по общему кремнезему и обобщенная селективность по солям на 1-ой стадии обратноосмотического фильтрования соответственно составляли: $\varphi_s = 0,782$, $\varphi_{\text{TDS}} = 0,853$. Селективность по общему кремнезему и обобщенная селективность по солям на 2-ой стадии обратноосмотического фильтрования составляли $\varphi_s = 0,720$, $\varphi_{\text{TDS}} = 0,727$.

Для следующей серии испытаний воду отбирали из отстойника сточных термальных вод (сепарата) вблизи корпуса станции. Схема испытаний включала: исходную емкость сепарата (20-25л), насос, картридж с обратноосмотической мембраной типа Desal[®]TFM, приемную емкость для фильтрата (2,5-3,0 л),

помещенную в водный термос при 60 °С. Температура отбора сепарата 72⁰С, место отбора – самотечный водовод для слива сепарата из отстойника в каньон, перед испытанием установки вода не подвергалась старению.

Температура испытаний: при получении фильтрата 1-ой ступени – 72-68,8 °С, при получении фильтрата 2-ой ступени – 58 °С. Перепад давления: $\Delta P = 0,30-0,32-0,34$ МПа. Производительность установки по фильтрату: $Q_f = 100$ мл / 44-48 с = 8,18 – 7,49 л/ч, Проницаемость мембраны была $G = 100 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / (44-48) \cdot 0,3 \text{ м}^2 \cdot \text{с} = (7,575 - 6,94) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{с}$, Коэффициент $A_2 = (7,575 - 6,94) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{с} / 0,34 \text{ МПа} = (2,227 - 2,041) \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}$.

Содержание кремнезема SiO_2 в исходной воде (проба 0-49): $C_t = 781,25$ мг/л, $C_s = 200,0$ мг/л, TDS = 750 мг/л, pH = 9,39. Содержание кремнезема SiO_2 в фильтрате первой ступени: $C_t = 192,2$ мг/л, $C_s = 186,9$ мг/л, TDS = 130 мг/л, pH = 9,27, содержание кремнезема SiO_2 в концентрате первой ступени: $C_t = 1000,0$ мг/л, $C_s = 208,75$ мг/л, TDS = 980 мг/л, pH = 9,46. Содержание кремнезема SiO_2 в фильтрате второй ступени: $C_t = 60,0$ мг/л, $C_s = 59,4$ мг/л, TDS = 30 мг/л, pH = 9,07, содержание кремнезема SiO_2 в концентрате второй ступени: $C_t = 1000,0$ мг/л, $C_s = 208,75$ мг/л, TDS = 220 мг/л, pH = 9,35.

Селективность по общему кремнезему и обобщенная селективность по солям на 1-ой стадии обратноосмотического фильтрования соответственно: $\varphi_s = 0,753$, $\varphi_{\text{TDS}} = 0,826$. Селективность по общему кремнезему и обобщенная селективность по солям на 2-ой стадии обратноосмотического фильтрования соответственно: $\varphi_s = 0,687$, $\varphi_{\text{TDS}} = 0,769$.

Обобщенные результаты испытаний по фильтрованию горячего сепарата Мутновских ГеоЭС на обратноосмотической установке, селективность обратноосмотического фильтрования Мутновского сепарата по общему кремнезему и по сумме электролитов приведены в (табл.3.22).

Химический состав исходного сепарата, концентратов и фильтратов, полученных на установке обратноосмотического фильтрования ROCS, представлен в (табл. 3.23).

Таблица 3.22 – Результаты фильтрования. C_t , мг/кг – содержание SiO_2 в фильтрате, φ_s – селективность по общему кремнезему, φ_{TDS} – обобщенная селективность по солям, 1- Верхне-Мутновская ГеоЭС, 2 – Мутновская ГеоЭС

Исх. сепарат	1-я стадия фильтрования					2-я стадия фильтрования				
	t, °C	pH	C_t , мг/л	φ_s	φ_{TDS}	t, °C	pH	C_t , мг/л	φ_s	φ_{TDS}
1	62	9,06	156,25	0,782	0,853	55	9,10	43,75	0,720	0,727
2	72	9,46	192,2	0,753	0,826	58	9,07	60,0	0,687	0,769

Таблица 3.23– Химический состав исходного сепарата, концентратов и фильтратов, полученных на установке обратноосмотического фильтрования ROCS

Номер пробы	049	К-1	К-2	Ф-1	Ф-2
Анализируемый элемент	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л
pH	9,33	9,34	9,25	8,61	7,93
Натрий (Na^+)	280	362,5	82,9	53,7	20,4
Калий (K^+)	50,2	94,2	22,9	9,2	3,84
Кальций (Ca^{2+})	2,0	2,2	<0,4	0,4	<0,4
Магний (Mg^{2+})	0,6	1,2	0,36	0,1	0,9
Железо (Fe^{3+})	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Железо (Fe^{2+})	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Алюминий (Al^{3+})	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Сумма катионов	335	427	109	65,9	28
Хлор (Cl^-)	229	310,3	56,0	278,4	4,3
Сульфат (SO_4^{2-})	197	289	28,8	<0,5	2,4
Гидрокарбонат (HCO_3^-)	59,2	59,2	53,1	87,3	57,4
Карбонат (CO_3^{2-})	42,9	48,6	36,6	7,5	62,3
Сумма анионов	528	706,3	174,5	373,7	64,1
H_4SiO_4 раств.	320,0	334	395,0	299,0	95,0
H_4SiO_4 общ.	1250,0	1600,0	492,5	307,5	96,0
H_3BO_3	95,5	94,4	104,1	97,2	76,1
Общая минерализация М	2208	2827	880	844	264

Результаты, полученные с обратноосмотической мембраной при повышенных температурах, показали возможность извлечения кремнезема в форме молекул ортокремниевой кислоты. Полученные данные могут быть основой нового технологического подхода, позволяющего устранить стадию старения и роста коллоидных частиц перед фильтрованием и получить из горячего раствора при 140-160 °C концентраты кремнекислоты, в которых затем будет проводить-

ся процесс нуклеации и поликонденсации с образованием частиц заданного размера. В (табл. 3.23) приведены химические составы исходного сепарата скважины 049 Верхне-Мутновской ГеоЭС, а также концентратов К и фильтратов Ф первой и второй стадий фильтрования.

3.6 Расход электрической энергии на концентрирование гидротермальных растворов мембранными методами

В (табл. 3.24) приведены удельные расходы электрической энергии при концентрировании гидротермального раствора с использованием различных мембранных процессов. Параметры мембранных процессов, применяемых для извлечения кремнезема из гидротермального раствора, показаны в (табл. 3.24). Суммарный расход электрической энергии A в кВт·ч вычисляли по перепаду давления P на мембранном слое и объему фильтрата V , прошедшего через мембранный слой:

$$A = \Delta P \cdot V \quad (3.6)$$

Удельные расходы электрической энергии кВт·ч/кг и кВт·ч/л находили делением общего расхода A на массу кремнезема m_s в полученном золе или его объем V_s :

$$E_{SM} = A/m_s \quad (3.7)$$

$$E_{SV} = A/V_s \quad (3.8)$$

Удельный расход электрической энергии на получение водных золей кремнезема мембранным концентрированием для различных мембранных процессов. K_C – степень концентрирования, равная отношению общего содержания кремнезема в концентрированном золе и исходном гидротермальном растворе. E_{SM} – удельный расход электрической энергии на единицу массы SiO_2 в полученном золе, E_{SV} – удельный расход электрической энергии на единицу объема полученного золя.

Таблица 3.24– Удельные расходы электрической энергии

Тип мембранного процесса	K_C	E_{SM} , кВт·ч/кг	E_{SV} , кВт·ч/л
МФ	6,8	0,098	0,0005
УФ	17,2	0,426	0,0055
	110,0	0,252	0,0208
ОФ	20,8	0,560	0,00875
	35,8	0,521	0,0140

Параметры мембранных процессов, применяемых для извлечения кремнезема из гидротермального раствора. МФ – микрофльтрация на керамических-фильтрах, УФ – ультрафльтрация, ОФ – обратноосмотическое фильтрование. Температура – 20 °С. φ_{cs} - селективность по коллоидному кремнезему; φ_{TDS} – селективность по солям (электролитам); G , $m^3/m^2 \cdot ч$ - проницаемость мембраны; D_{MS} , m^2/m^3 - объемная плотность упаковки мембранной поверхности; ΔP , МПа - перепад давления; d_p , -диаметр пор мембраны, мкм (табл. 3.25).

Таблица 3.25 – Параметры мембранных процессов

Тип	d_p , мкм	ΔP , МПа	D_{MS} , m^2/m^3	G , $m^3/m^2 \cdot ч \times 10^{-3}$	φ_{cs}	φ_{TDS}
МФ	0,1-0,3	0,078	154,0	115-51	0,6-0,89	0,0
УФ	0,01-0,001	0,18-0,22	20000-30000	1,35-1,53	1,0	0,0715
ОФ	0,001-0,0001	0,45-0,55	425,0	11,6-11,5	1,0	0,83-0,94

Производство золь мембранным концентрированием гидротермальных растворов характеризуется низкими затратами химических реагентов по сравнению с традиционными производствами золь. Золи являются исходной средой для производства наноструктурных материалов.

3.7 Эксперименты по концентрированию катионов Li^+ с помощью обратноосмотических мембран

Содержание кремнезема в фильтрах после ультрафльтрации 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 высокими содержаниями лития, рубидия, цезия и других полезных химических соединений, присутствующих в исходном растворе в ионной или молекулярной форме.

В (табл. 3.26) представлены результаты экспериментов по обратноосмотическому концентрированию фильтрата, полученного в ультрафильтрационных устройствах после нескольких стадий фильтрования. Концентрация катиона Li^+ на 1-й стадии концентрирования возросла от 1,5 до 7,44 мг/л, на 2-й стадии – до 27,78 мг/л. Селективность обратноосмотической мембраны по катионам лития ϕ_{Li} на 1-й стадии концентрирования была не менее 0,833, на 2-й стадии – не менее 0,802.

Определение размеров наночастиц кремнезема в исходном гидротермальном растворе методом фотонной корреляционной спектроскопии.

Измерения радиусов прошедших и задержанных частиц были выполнены методом ФКС и в пробах, полученных в других сериях экспериментов. Установлены следующие характерные размеры частиц: а) радиусы частиц в фильтрате мало отличались от размеров частиц в исходном растворе: 8-10 нм; б) радиусы частиц в концентрированных гидрозолях достигали 54-91 нм.

Таблица 3.26 – Результаты концентрирования фильтратов методом обратного осмоса, полученных ранее в ультрафильтрационных устройствах. К – сумма по катионам, А – сумма по анионам

Показатель	Исходная		Ф-1		Ф – 2		К - 1		К - 2	
	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л
pH	8,12	-	7,88	-	8,06	-	8,53	-	н/опр	-
Na^+	286	12,4	46,6	2,03	268,0	11,6	1657	72,08	4426	192
K^+	47,1	1,2	7,68	0,2	47,8	1,22	281	7,2	496	12,7

Продолжение таблицы 3.26

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	14,1	54,5	2,27	318	13,1	1979	82,2	5065	214
Cl	251	7,1	49,6	1,4	391	11,3	1397	39,4	3368	95,0
SO ₄ ²⁻	201	4,2	6,7	0,14	38,4	0,8	1585	33,0	8261	172,0
HCO ₃ ⁻	146	2,4	48,8	0,8	128	2,1	759,	12,4	н\опр	-
CO ₃ ²⁻	0,0	-	0,0	-	0,0	-	29,4	0,98	н\опр	-
A	599	13,7		2,34	558	14,2	3771	85,8	11629	267,0
H ₃ BO ₃	104,6	-	84,6	-	100,1	-	104,6	-	н/опр	-
SiO ₂ раств.	127	-	16,9	-	46,3	-	165	-	210	-
SiO ₂ общ.	127	-	46,9	-	39,7	-	1321	-	3296	-

3.8 Характеристики концентрированных водных золей SiO₂ и гелевого слоя

В (табл. 3.27) приведены физико-химические характеристики водных золей сразу после концентрирования. При достаточно высоких концентрациях кремнезема в золях наночастицы неустойчивы и агрегируют, образуя комплексы, размеры которых достигают 30-50 нм уже впервые часы после получения.

Таблица 3.27 – Физико-химические характеристики водных золей кремнезема, полученных ультрафильтрационным мембранным концентрированием

рН	8,5-9,2
общее содержание SiO ₂ , г/дм ³	4,0-570
плотность золя ρ _s , г/дм ³	998-1327
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 ζ поверхности наночастиц, мВ	-32,4 ... - 42,5
динамическая вязкость золя μ, Па·с (20 °С)	(1,00 –1,15)·10 ⁻³
удельная электропроводность σ, мСм/см	1,065-1,36
содержание SiO ₂ в материале, осажденном из золя, масс.%	99,7

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 обратнo-осмотическим концентрированием, агрегация наночастиц, коагуляция и гелеобразование происходят быстрее, чем в золях, полученных ультрафильтрационным концентрированием.

Очевидно, что технологическая схема концентрирования должна предусматривать ввод стабилизаторов (длинноцепочечных 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.

Химический состав отложений гелевого слоя приведен в (табл. 3.28), образовавшегося при мембранном концентрировании гидротермальной среды и среды на основе водного раствора силиката натрия.

Таблица 3.28 – Химический состав отложений гелевого слоя

Химические элементы	Гидротермальная среда	Водный раствор силиката натрия
SiO ₂ %	91,6-96	83,9-95
TiO ₂ %	0,0157	0,0936
Al ₂ O ₃ %	2,44	5,12
Fe ₂ O ₃ %	< 0,001	0,475
FeO%	0,370	0,200
MnO%	0,00362	0,0117
CaO%	0,523	0,511
MgO%	< 0,001	< 0,001
Na ₂ O%	< 0,001	1,69
K ₂ O%	0,380	0,119
P ₂ O ₂ %	0,0175	0,0487
ппп	4,56	7,32
Sum	99,9	99,4
S %	0,005	0,06

Представлены концентрации микрокомпонентов в составе гелевого слоя, (табл. 3.29).

Таблица 3.29 – Концентрации микрокомпонентов в составе гелевого слоя

Химические элементы, мг/кг	Гидротермальная среда	Водный раствор силиката натрия
Sc	0	0
V	4	4
Cr	15	21
Ni	0	0
Cu	13	15
Zn	216	32
As	9	0
Rb	36	0
Sr	34	6
Y	10	4
Zr	7	23
Nb	0	0
Mo	0	0
Ba	0	0
La	3	0
Ce	18	18
Pb	8	26
Th	0	7
U	0	0

Доля SiO_2 по твердой фазе в гелевом слое, образовавшемся при концентрировании гидротермальной среды была 96 масс. %, в гелевом слое на основе водного раствора силиката натрия – 91 масс. %. Доля микрокомпонент в гелевом слое составляла от $(3-4) \cdot 10^{-4}$ масс. % до $216 \cdot 10^{-4}$ масс. %.

В (табл. 3.30) приведены данные по условиям получения, средним радиусам и дзета-потенциалам частиц кремнезема в золях одной из серий экспериментов. Определение размеров проводили методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС), дзета-потенциала – методом электрофореза (рис. 3.21, 3.22) на приборах Zeta-Sizer и Malvern. Золи кремнезема в данной серии были получены при различных температурах ($72-30$ °С) и рН (9,2-4,5) (табл. 3.30). Золь, соответствующий образцу УФ17, получен концентрированием сепарата, прошедшего старение при 72 °С. Сепарат для зольей УФ18 и УФ19 проходил двухэтапное старение: сначала при $72-70$ °С, затем охлаждение до 50 и 30 °С.

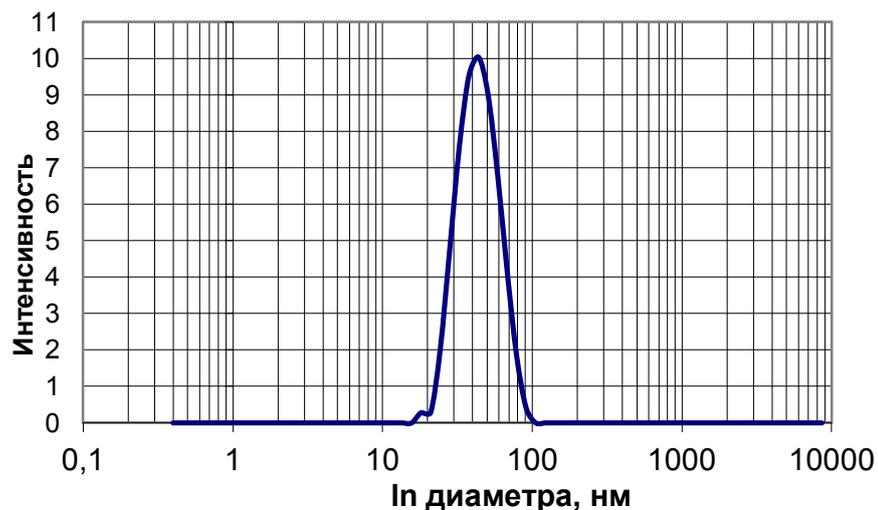


Рис. 3.21 – Определение размеров методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС), образца УФ-17



Рис. 3.22 – Результат определения дзета-потенциала поверхности наночастиц кремнезема, образца УФ-17

Таблица 3.30 – Результаты определения размеров и дзета-потенциала поверхности наночастиц кремнезема в водных золях

Образец	Условия старения сепарата перед баромембранным концентрированием		Средний радиус частиц в золе кремнезема перед криохимической сушкой, нм	Дзета-потенциал поверхности частиц, мВ
	Температура, °С	pH		
УФ17	72	9,2	29,5	-39,5
УФ18	70-50	9,2	29,5	-43,8
УФ19	70-30	9,2	55,5	-56,0
УФ20	30	4,5-5,0	135,0	-45,2

Охлаждение сепарата мало влияло на размер частиц, так частицы формировались в основном при повышенной температуре 72-70 °С. Однако в итоге частицы в золе УФ19 крупнее, чем в золях УФ17 и УФ18. Это объясняется тем, что золь УФ19 получали по тупиковой схеме фильтрования, когда был перекрыт выход для концентрата, а концентрируемую среду многократно рециркулировали через фильтр-патрон, что вызывало агрегацию частиц кремнезема. Размеры частиц в золе УФ20 крупнее, чем в остальных золях, что обусловлено более низким значением рН на стадии старения сепарата.

Водный золь кремнезема стабилен. В ходе концентрирования (рис.3.23)

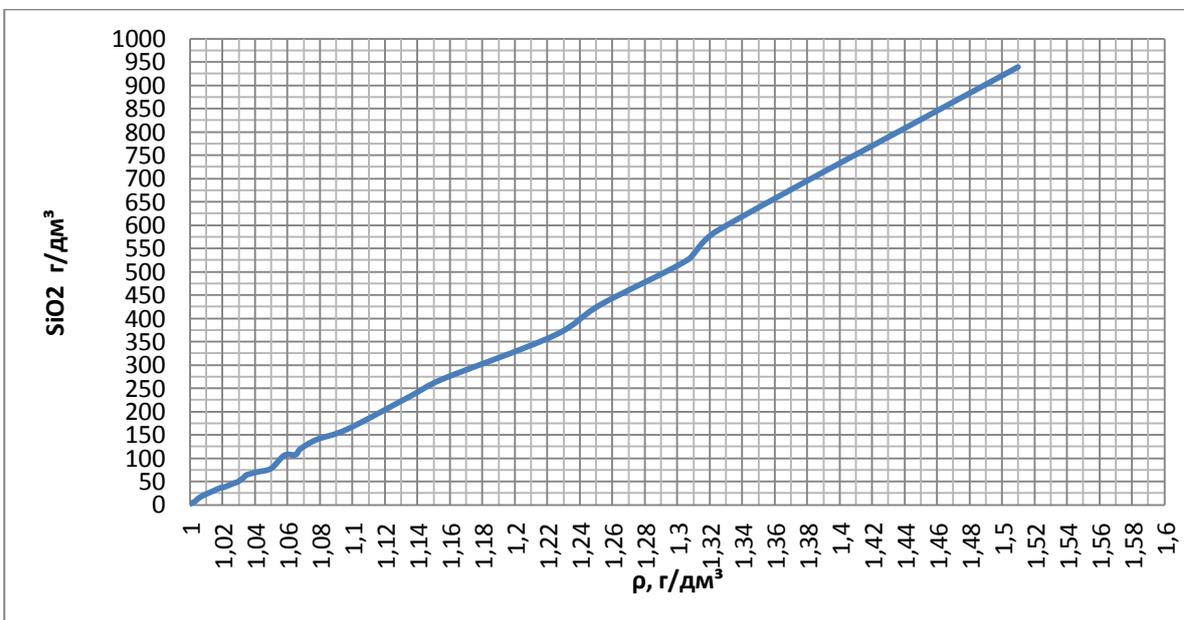


Рис.3.23 – График зависимости содержания SiO₂ в золях от их плотности

отбирались текущие пробы концентрата для построения кривой зависимости плотности от содержания в концентрате кремнезема.

Выводы:

1. Как показали эксперименты по изучению фильтрационной характеристики, расход фильтрата прямо пропорционален перепаду давлений на мембранном слое. Коэффициент пропорциональности в этой линейной зависимости зависит от характеристик мембранного слоя, температуры и вязкости водного потока. Установленная зависимость может быть использована при проектиро-

вании мембранных установок для извлечения кремнезема из гидротермальных сред.

2. Проницаемость мембран уменьшалась с течением времени, а селективность увеличивалась, что связано с образованием гелевого слоя отложений на мембранах. Отношение TDS/SiO₂ в концентрате понижается с увеличением содержания SiO₂. Доля SiO₂ по твердой фазе в гелевом слое, образовавшемся при концентрировании гидротермальной среды была 96 масс. %, в гелевом слое на основе водного раствора силиката натрия – 91 масс. %. Доля микрокомпонент в гелевом слое составляла от $(3-4) \cdot 10^{-4}$ масс. % до $216 \cdot 10^{-4}$ масс. %.

3. В целом эксперименты по микрофильтрации показали, что концентрирование наночастиц кремнезема было недостаточно эффективным на первых стадиях и требовало ввода катионов коагулянтов.

4. Определены селективности и проницаемости ультрафильтрационных капиллярных мембран по нанодисперсному кремнезему в гидротермальных растворах. Установлено, что ультрафильтрационные мембраны имеют селективность по коллоидному кремнезему около 1,0 без предварительного добавления коагулянтов и низкую селективность по молекулам кремнекислоты и ионам: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe^{2+,3+}, Al³⁺, SO₄²⁻, Cl⁻. Поэтому с помощью ультрафильтрации можно получить раствор с высоким содержанием нанодисперсного SiO₂ и низкой концентрацией примесных ионов. При использовании обратного осмоса происходило одновременное концентрирование наночастиц кремнезема и примесных ионов примерно в равной степени. При использовании микрофильтрации концентрирование наночастиц кремнезема было недостаточно эффективным и требовало ввода катионов коагулянтов. Таким образом, ультрафильтрация имеет определенные преимущества перед другими мембранными процессами при решении задачи получения концентрированных водных золь кремнезема. Разработан технологический подход по концентрированию нанодисперсного кремнезема, включающий:

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 с помощью ультрафильтрационных устройств, проводимое в несколько стадий (2-3 стадии);

4) удаление ионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+,3+}$, Al^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^-) из полученного золя методом ионного обмена (ионообменные 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 ценных химических соединений для их последующего извлечения.

5. Показана возможность получения на основе гидротермальных растворов стабильных водных золей SiO_2 с применением ультрафильтрационного мембранного концентрирования, которое рационально осуществлять в три стадии. На 1-ой стадии мембранного концентрирования содержание SiO_2 в золе повышают от 0,05 до 0,3-0,4 масс. % (от 0,5 до 3-4 г/л). На 2-ой стадии содержание SiO_2 в золе доводят до 10 масс. % (около 100 г/л). После 3-ей стадии концентрирования содержание SiO_2 в золе достигает 20-30 масс. % и выше (около 200-300 г/л).

6. Полученные образцы золей характеризуются определенной зависимостью плотности от содержания SiO_2 (вплоть до 62,5 масс. %), средними размерами частиц SiO_2 в диапазоне от 10 до 100 нм, электрокинетическим потенциалом поверхности частиц (-32,4 - - 42,5) мВ, определенной вязкостью, концентрацией примесных ионов, электропроводностью и др.

7. Определены селективности обратноосмотических мембран по нанодисперсному кремнезему в гидротермальных растворах при различных температурах раствора: а) селективности по наночастицам кремнезема; б) селективности по молекулам ортокремниевой кислоты. Установлено, что обратноосмотические мембраны имеют селективность по коллоидному кремнезему около 1,0 и высокую селективность по молекулам ортокремниевой кремнекислоты.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ПОЛУЧЕНИЮ НАНОПОРОШКОВ SiO₂ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ

4.1 Получение нанопорошков SiO₂ на установке «УВСЛ-2Л»

Сублимационная сушка криогранул золя кремнезема проводилась на экспериментальной установке УВС-2Л. Установка сублимационная лабораторная является экспериментальным образцом и предназначена для исследования и выбора оптимальных режимов процесса сушки нанопорошков, изготовленных методом криогрануляции.

УФ-44 – получен из концентрированного сепарата (35-40 г/дм³ – 2-ая стадия) Мутновской ГеоЭС на “малой воде” ультрафильтрацией и последующей вакуумной сублимацией с использованием жидкого азота на укрупненной установке УВС-2Л. Параметры получения образца на установке УВС-2Л в зависимости от времени представлены в (табл. 4.1) и на (рис.4.1а, 4.1 б).

Таблица 4.1 – Данные сублимационной сушки образца УФ – 44

№ п/п	Время, мин	Температура полки верх, °С	Температура лотка верх, °С	Температура мат. верх, °С	Температура полки низ, °С	Температура лотка низ, °С	Температура мат. низ, °С	Температура в сублиматоре, °С	Давление, мм.рт.ст.
1	0	-22	-63	-85,5	-30,4	-49,4	-50,8	21,5	0,08
2	16	61	-34,4	-53,4	74	-38,6	-39,1	31	0,02
3	26	92,4	6,4	-40,5	93,3	5	-27,8	35	0,03
4	54	74,1	6,5	-39,2	77,9	9,9	-25,4	32,2	0,03
5	69	54,3	3,6	-38,8	60,5	10,7	-26,9	29,6	0,035
6	96	39,9	-0,6	-39,2	46,9	8,2	-26,7	27,8	0,03
7	117	35,9	-2,1	-39,7	43,1	6,8	-25,7	27,2	0,03
8	127	29,6	-3,6	-38,7	37,2	5,4	-24,9	16,4	0,05
9	142	25,5	-4,3	-37,8	33,3	4,7	-23,9	25,8	0,07
10	176	19,1	-6,8	-38,7	27,1	1,3	-25	24,7	0,045
11	184	41,7	-3,8	-38,2	26,4	2,9	-22,7	24,6	0,038

Продолжение таблицы 4.1

12	202	36,4	-0,6	-37,3	64,4	8,1	-20,3	30,8	0,037
13	227	40,9	1,8	-36,4	53,2	15,1	-16,3	29	0,036
14	252	60,9	11,9	-33,4	60	20,3	-9,1	30,5	0,044
15	265	59,8	13,2	-33,2	60,1	21,8	-8	30,5	0,043
16	282	59,9	14,9	-32,2	60	24,1	-3,8	30,5	0,039
17	296	83,7	19,3	-31,2	60,2	26,9	1,4	30,8	0,045
18	313	79,8	24,5	-29,2	59,9	30	5,3	30,9	0,046
19	346	86,9	31,3	-26,4	60	37,2	5,9	31,3	0,046
20	441	87,1	36,8	-19,6	60	54,8	6,1	31,5	0,05
21	458	87	38,5	-18	58,2	56,3	6,9	31,2	0,047
22	594	87,1	44,7	-0,9	45,6	48,5	7,5	29	0,045
23	619	87	46,2	2,8	36,8	45,6	7,9	28,9	0,051
24	638	86,9	48	7	28,7	35,7	8,4	28,7	0,07
25	650	86,6	49,4	9,4	25,5	28,9	9,8	28,7	0,05

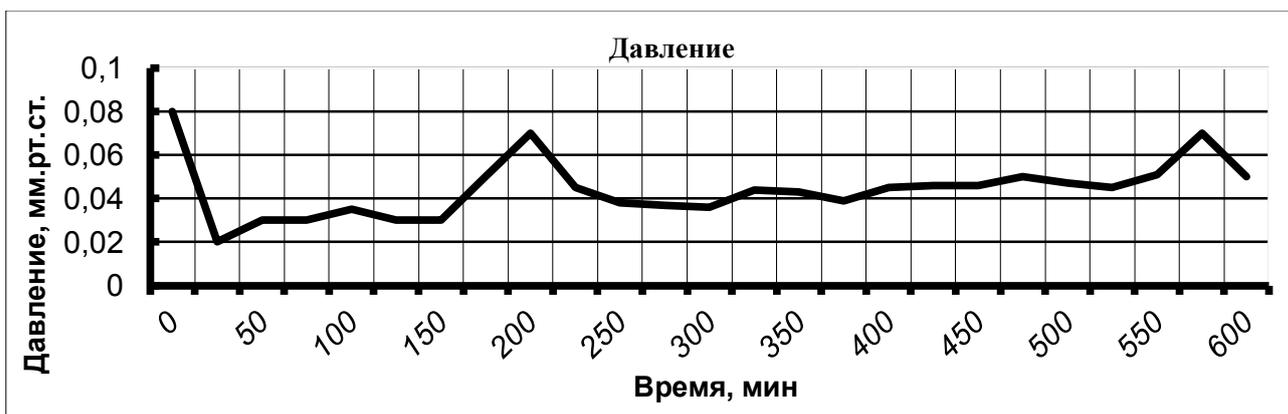
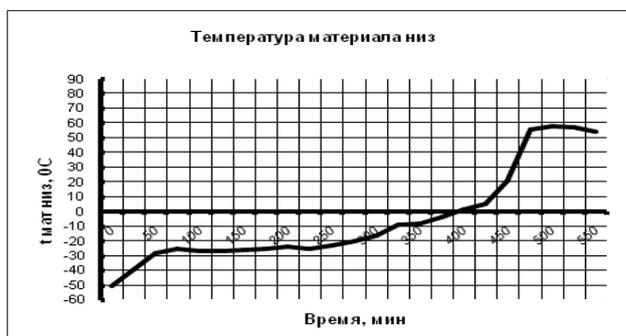
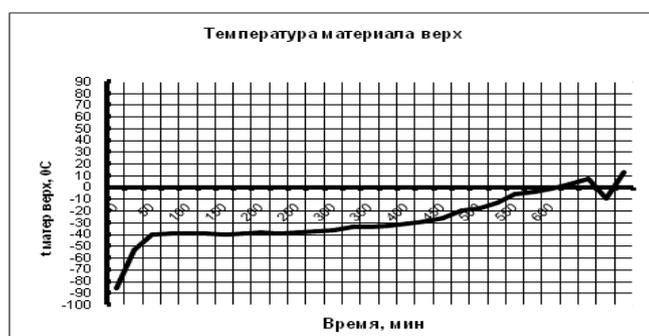


Рис. 4.1 а – График зависимости давления от времени при сублимации образца
УФ – 44



а)



б)

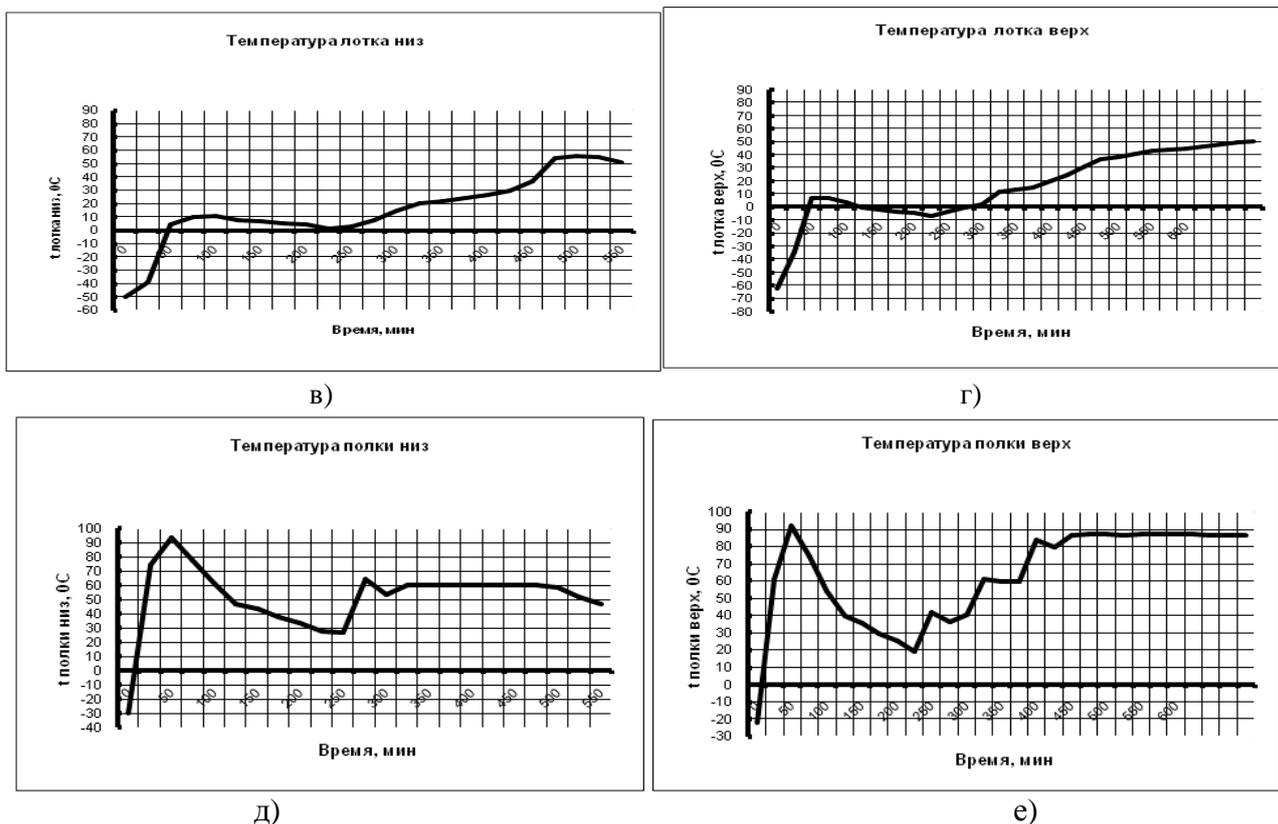


Рис.4.1 б – Графики зависимости температуры от времени при сублимации образца УФ – 44 на установке УВС-2Л: а) материала на нижней полке; б) материала на верхней полке; в) нижнего лотка; г) верхнего лотка; д) нижней полки; е) верхней полки

Таблица 4.2 – Данные низкотемпературной адсорбции азота для порошка УФ – 44

Относительное давление (p/p0)	Давление мм рт. ст.	Объем абсорбента см ³ /г	Насыщенность
-	-	-	742
0,0102	7,602	23,1	-
0,0325	24,20	29,2	-
0,0675	50,2	34,09	-
0,0799	59,40	35,3	-
0,10011	74,3	37,3	-
0,1202	89,3	39,10	-
0,1402	104	40,52	-
0,1602	119,02	42,1	-
0,1802	133,9	43,5	-
0,20034	148	44,8	-
0,2501	185	47,1	-
0,30040	223	49,8	-
0,3502	260,1	52,8	-
0,399	297	56,70	-
0,4504	334	60,81	-

Продолжение таблицы 4.2

0,50008	371	65,3	-
0,549	408	71,08	-
0,60012	445	78,1	-
0,649	482	87,050	-
0,699	520,01	98,4	-

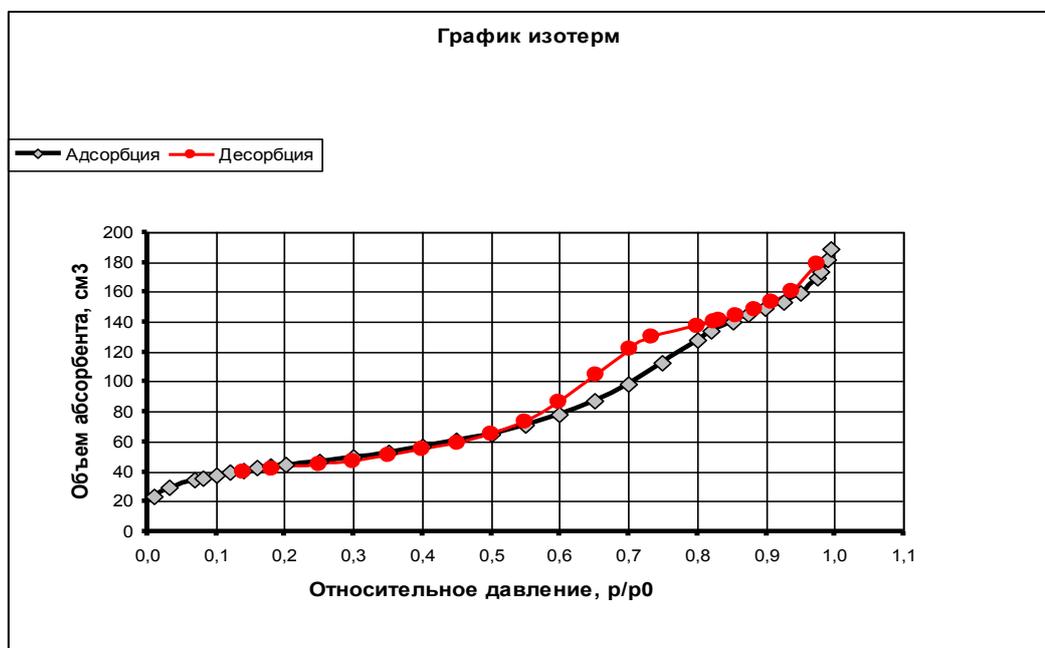


Рис.4.2 – Кривые сорбции – десорбции для порошка УФ – 44 [13, 68]

Изучение пористой структуры мезопористых твердых тел тесно связано с интерпретацией 4 типа изотерм адсорбции. Действительно, этот тип изотерм характерен именно для адсорбции в мезопорах. В области низких давлений изотермы четвертого и второго типа идентичны друг другу. Однако, начиная с некоторой точки, изотерма четвертого типа отклоняется вверх, а затем при более высоких давлениях ее наклон уменьшается. При приближении к давлению насыщенных паров величина адсорбции может слегка изменяться или же заметно возрастать.

Характерный признак изотермы четвертого типа, наличие петли гистерезиса. Форма петли может быть различной для разных адсорбционных систем.

Интерпретируя изотермы четвертого типа, можно с приемлемой точностью оценить удельную поверхность и получить приблизительную характеристику распределения пор по размерам [7].

Адсорбция газов твердыми телами дает информацию об их удельной поверхности и пористой структуре. Абсорбтивом служит азот при температуре кипения (77 К).

Изотерма 4 типа характеризует тело как мезопористое (размер пор от 2 до 5 нм). Изотермы 4 типа позволяют оценить распределение пор по размерам.

Адсорбционным методом можно определять удельные поверхности порошков с частицами размером менее 1 мкм, для которых методы оптической микроскопии не пригодны. Определив удельную поверхность порошка, можно оценить средний размер частиц. Удельная поверхность порошков является важным параметром, характеризующим его адсорбционные свойства при низких и средних относительных давлениях.

Распределение пор по размерам и общий объем пор наиболее важны для характеристики адсорбционной способности при относительных давлениях p/p_0 от 0,3 до 0,4.

Адсорбция нанопорошков диоксида кремния описывается изотермой 4 типа. Этот тип изотерм характерен для адсорбции в мезопорах. В области высоких давлений ($p/p_0 = 0,9$), наклон изотермы 4 типа уменьшается.

Величина адсорбции при любом относительном давлении для десорбционной ветви всегда больше, чем для адсорбционной.

В начальной части изотермы адсорбция ограничена лишь образованием тонкого слоя адсорбционной пленки на стенках пор.

По мере возрастания давления заполняются всё более широкие поры, при давлении $p/p_0 = 1$ вся система не окажется заполненной конденсатом.

Применяя уравнение Кельвина: $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2jV_L}{r_{mRT}}$, j – поверхностное натяжение, V_L – молярный объем, можно вычислить по точке Г основания петли гистерезиса минимальный радиус пор, в которых имеет место капиллярная конденсация.

Корректность определения размеров мезопор в пределах от 1 до 25 нм определяется применимостью в этом интервале классических уравнений, описывающих капиллярные явления.

Капиллярная конденсация происходит не собственно в поре, а в ее «сердцевине» - так называемой коре [67]. Следовательно, уравнение Кельвина позволяет определить не размер самой поры, а размер её коры. Чтобы перейти к размеру поры, необходимо знать ее форму и краевой угол между капиллярным конденсатом и адсорбционной пленкой. Роль краевого угла можно оценить, исходя из простой модели цилиндрической поры [66].

Для определения размеров пор из изотермы адсорбции 4 типа с помощью уравнения Кельвина используется область изотермы, включающая петлю гистерезиса. Каждый данной величине адсорбции в этой области соответствуют два значения относительного давления (рис. 4.3).

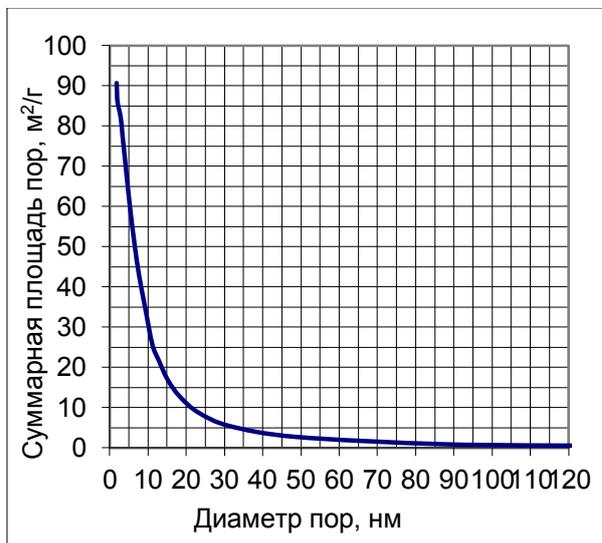
Внутри поры адсорбционная пленка выполняет роль зародышей, на которых происходит конденсация. В обратном процессе – испарение из мениска может происходить спонтанно, как только давление оказывается достаточно низким. Гистерезис возможен потому, что процессы конденсации и испарения не являются в точности обратными друг другу.

Исходя из анализа изотерм адсорбции 4 типа, можно сделать полезные заключения о возможности изучения пористой структуры твердых адсорбентов.

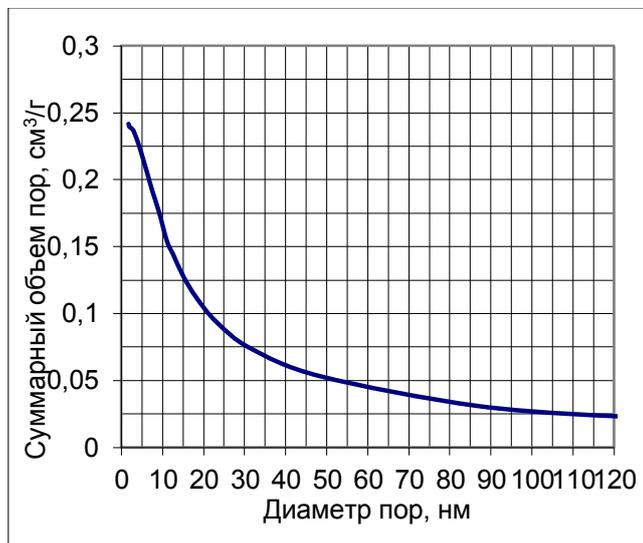
Рассмотрение капиллярной конденсации в различных простых моделях пор – цилиндре, щели с параллельными стенками, клиновидной поре и в промежутках между соприкасающимися друг с другом глобулами, позволяет заключить, что форма поры порошка УФ – 43, УФ – 44 – цилиндрическая, открыта с обоих концов [7]. Гистерезис на графике изотермы адсорбции порошка УФ – 42, позволяет заключить, что пористое тело представляет собой глобулярную систему, состоящую из сферических частиц, каждая из которых находится в контакте с двумя или более соседними частицами.

В поре, в виде промежутка между плотно упакованными глобулами одинакового размера, конденсация инициируется адсорбционной пленкой в промежутках между соприкасающимися глобулами и приводит к образованию жидкого конденсата с поверхностью приблизительно торроидальной формы.

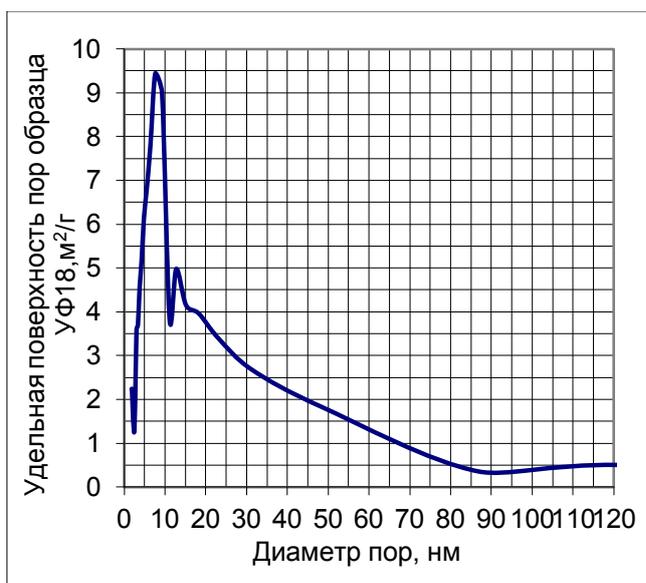
С повышением давления мениск продвигается внутрь поры до тех пор, пока соседние мениски не сольются друг с другом. Тогда полость скачкообразно заполняется. Процесс десорбции из заполненной поры аналогичен, пора скачкообразно освобождается.



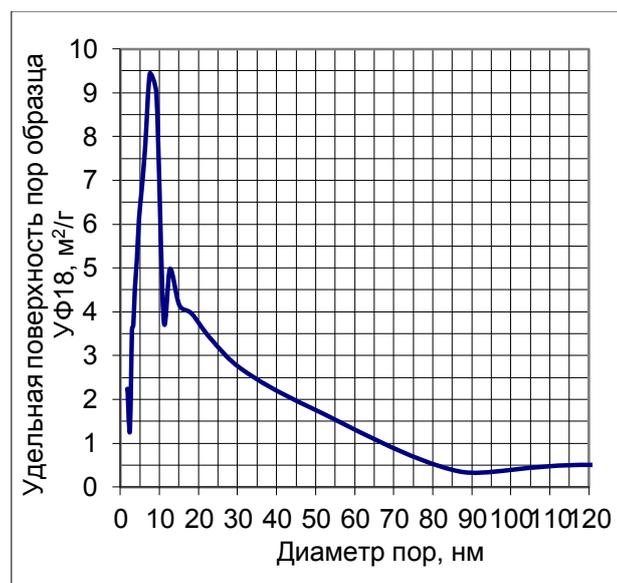
а)



б)



в)



г)

Рис. 4.3 – Данные низкотемпературной адсорбции азота для образца УФ-44: а) интегральная кривая площади по диаметрам пор; б) интегральная кривая объема по диаметрам пор; в) дифференциальная кривая площади по диаметрам пор; г) дифференциальная кривая объема по диаметрам пор

В (табл. 4.3) представлены характеристики порошка УФ – 44, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица 4.3– Характеристики порошка УФ – 44

№ п/п	Характеристика	Единицы измерения	Показатель
1	ВЕТ площадь	м ² /Г	165
2	ВН Площадь пор по кривой адсорбции	м ² /Г	148
3	ВН Площадь пор по кривой десорбции	м ² /Г	164
4	Объем пор определеннй по одной точке	см ³ /Г	0,247
5	ВН Объем пор по кривой адсорбции	см ³ /Г	0,284
6	ВН Объем пор по кривой десорбции	см ³ /Г	0,292
7	Средний диаметр пор	нм	5,98
8	Средний диаметр пор по кривой адсорбции	нм	7,64
9	Средний диаметр пор по кривой десорбции	нм	7,12
10	Площадь микропор	м ² /Г	6,54
11	Объем микропор	см ³ /Г	0,0005

УФ-45 – (2012 г.) получен из концентрированного сепарата (3-4 г/дм³ – 1-ая стадия) Мутновской ГеоЭС на “мелкой воде” (мелкие размеры частиц) ультрафильтрацией на укрупненной установке (август 2012 г.) и последующей вакуумной сублимацией с использованием жидкого азота на установке УВС-2Л.

Sialg-21 – получен криохимической вакуумной сублимацией на установке УВС-2Л с жидким азотом из концентрированного золя кремнезема (содержание SiO₂ 125 г/дм³), полученного мембранным концентрированием после пропускания раствора силиката натрия через слой ионообменной смолы (табл. 4.4).

Таблица 4.4– Данные вакуумной сублимации образца Sialg 21.

№ п/п	Время, мин	Температура полки верх, °С	Температура лотка верх, °С	Давление, мм.рт.ст.
1	0	-10	-10	0,045
2	40	10	10	0,043
3	75	25	25	0,038
4	110	35	35	0,039
5	145	45	45	0,035
6	160	50	50	0,031
7	190	60	60	0,03

Продолжение таблицы 4.4

8	230	65	65	0,035
9	280	72	72	0,043
10	330	80	80	0,025
11	370	80	80	0,023
12	420	80	80	0,02
13	460	80	80	0,022

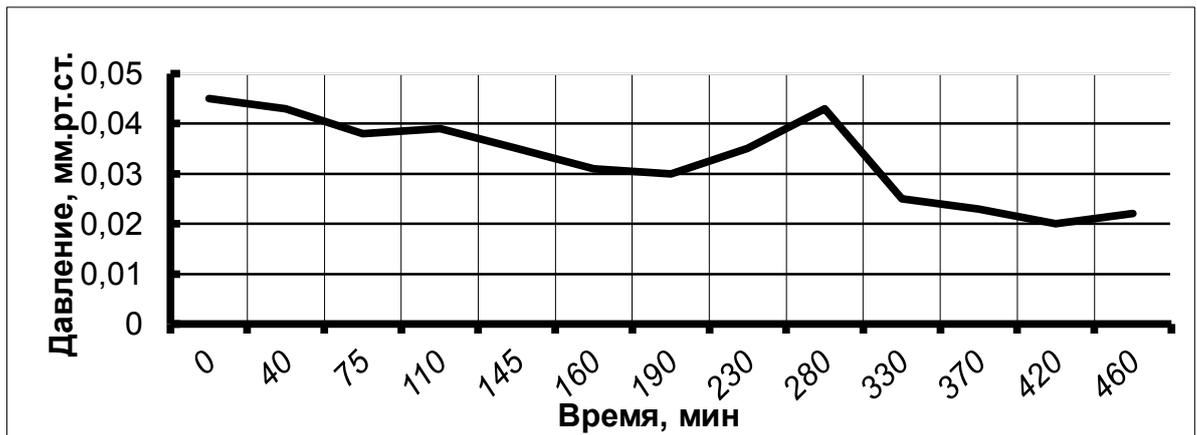


Рис.4.4. – График зависимости давления от времени при сублимации образца Sialg 21

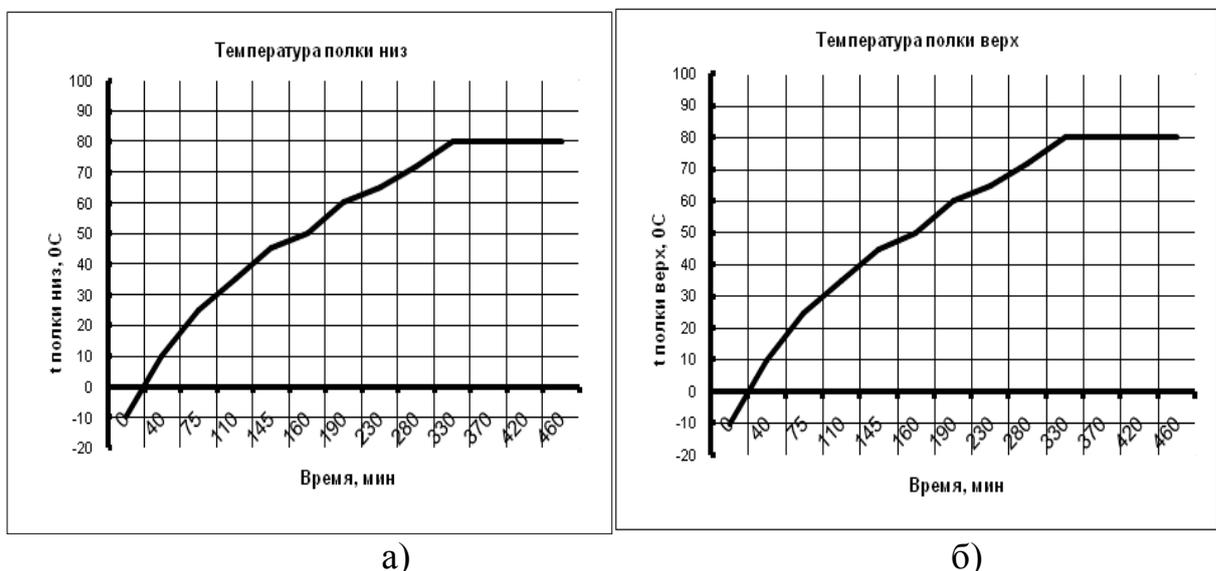


Рис.4.5 – Графики зависимости температуры от времени при сублимации образца Sialg 21: а) нижней полки; б) верхней полки

Таблица 4.5– Данные низкотемпературной адсорбции азота для нанопорошка Sialg 21

Относительное давление (p/p0)	Давление мм рт. ст.	Объем абсорбента см ³ /г	Насыщенность
			742
0,010	7,44	41,03	-
0,031	23,7	50,73	-
0,061	45,6	57,5	-
0,0782	58,07	60,48	-
0,1000	74,30	63,7	-
0,1201	89,1	66,5	-
0,1401	104,05	69,08	-
0,1601	118	71,5	-
0,1801	133	73,8	-
0,2002	148	76,2	-
0,248	184	81,20	-
0,3020	224	86,8	-
0,948	704	260,5	-
0,971	721	284	-
0,981	728	302,9	-
0,9909	735	325	-
0,994	738	343	-
0,982	729	333	-
-	-	-	742
0,973	722	322	-
0,950	705	288	-
0,915	679	257	-
0,894	663	245	-
0,878	652	238	-
0,850	631	230	-
0,703	522	191	-
0,652	484	168	-
0,594	441	144	-
0,547	406	129	-
0,501	372	117	-
0,451	335	107	-
0,4007	297	98,1	-
0,349	259	91,3	-

Кривые сорбции-десорбции азота для образца Sialg-21 и итоговые результаты определения характеристик пор методом низкотемпературной адсорбции азота приведены на (рис. 4. 6) и в (табл. 4.6) [13, 68].

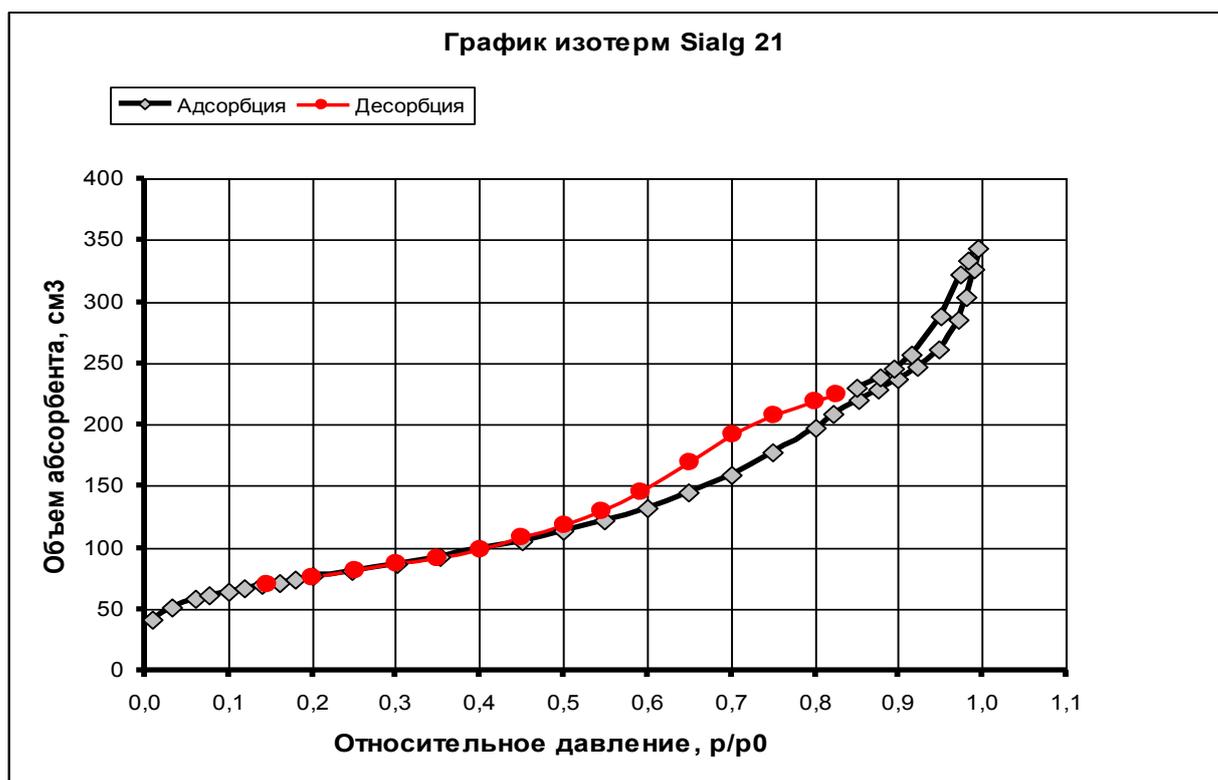


Рис.4.6 – График изотерм Sialg 21

Таблица 4.6– Характеристики порошка Sialg 21, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота

№ п/п	Характеристика	Единицы измерения	Показатель
1	ВЕТ площадь	м ² /Г	278
2	ВН Площадь пор по кривой адсорбции	м ² /Г	252
3	ВН Площадь пор по кривой десорбции	м ² /Г	275
4	Объем пор определенный по одной точке	см ³ /Г	0,403
5	ВН Объем пор по кривой адсорбции	см ³ /Г	0,515
6	ВН Объем пор по кривой десорбции	см ³ /Г	0,525
7	Средний диаметр пор	нм	5,78
8	Средний диаметр пор по кривой адсорбции	нм	8,15
9	Средний диаметр пор по кривой десорбции	нм	7,62
10	Площадь микропор	м ² /Г	6,54
11	Объем микропор	см ³ /Г	0,0018

Образец № 6. Плотность – 1070 г/дм³, pH – 7,4, TDS – 1250 мг/дм³, SiO₂ г/дм³- 10,74 %.

Таблица 4.7–Данные сублимационной сушки образца № 6

№ п/п	Время, мин	Температура полки верх, °С	Температура лотка верх, °С	Температура мат. верх, °С	Температура полки низ, °С	Температура лотка низ, °С	Температура мат. низ, °С	Давление, мм.рт.ст.
1	0:00	-11,00	-47,00	-54,00	-16,60	-44,00	-50,60	0,018
2	0:10	-10,60	-41,00	-43,60	-10,80	-43,10	-49,20	0,016
3	0:20	-8,50	-38,40	-42,70	-5,10	-39,10	-48,70	0,014
4	0:30	-12,40	-32,10	-40,80	-6,10	-27,50	-46,20	0,02
5	0:40	-10,80	-26,00	-36,40	-4,80	-22,20	-41,50	0,035
6	0:50	-7,60	-23,00	-36,30	-4,20	-19,80	-41,50	0,03
7	1:00	-6,90	-22,20	-35,70	-2,20	-19,10	-41,00	0,03
8	1:10	-3,30	-18,60	-34,00	0,30	-16,00	-39,20	0,03
9	1:20	-1,50	-15,90	-31,50	-1,00	-14,70	-36,80	0,035
10	1:30	3,00	-14,90	-30,80	2,60	-13,50	-35,70	0,03
11	1:40	3,00	-12,70	-29,40	3,80	-11,20	-33,80	0,04
12	1:50	5,80	-9,80	-27,10	2,30	-9,10	-30,20	0,038
13	2:00	17,30	-8,00	-25,80	15,80	-6,20	-26,60	0,04
14	2:10	17,30	-4,30	-24,30	17,40	-1,70	-23,60	0,033
15	2:20	16,10	-3,50	-23,20	16,10	-0,20	-22,10	0,034
16	2:30	28,20	-0,20	-21,40	18,00	2,20	-17,70	0,035
17	2:40	39,60	5,30	-18,70	22,00	5,90	-12,80	0,04
18	2:50	46,40	7,80	-16,80	55,10	9,40	-10,30	0,042
19	3:00	62,30	16,00	-12,40	51,40	22,50	3,30	0,04
20	3:10	72,10	23,10	-7,90	44,60	27,60	12,10	0,039
21	3:20	75,00	30,30	-2,20	39,40	30,00	19,00	0,04
22	3:30	75,00	32,90	1,10	37,10	30,80	22,40	0,04
23	3:40	75,00	33,70	2,20	36,50	31,00	23,50	0,043

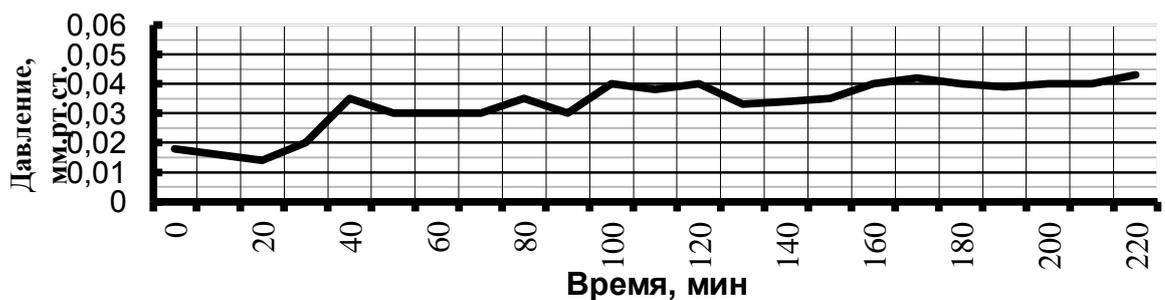


Рис.4.7 а – График зависимости давления от времени при сублимации образца

№6

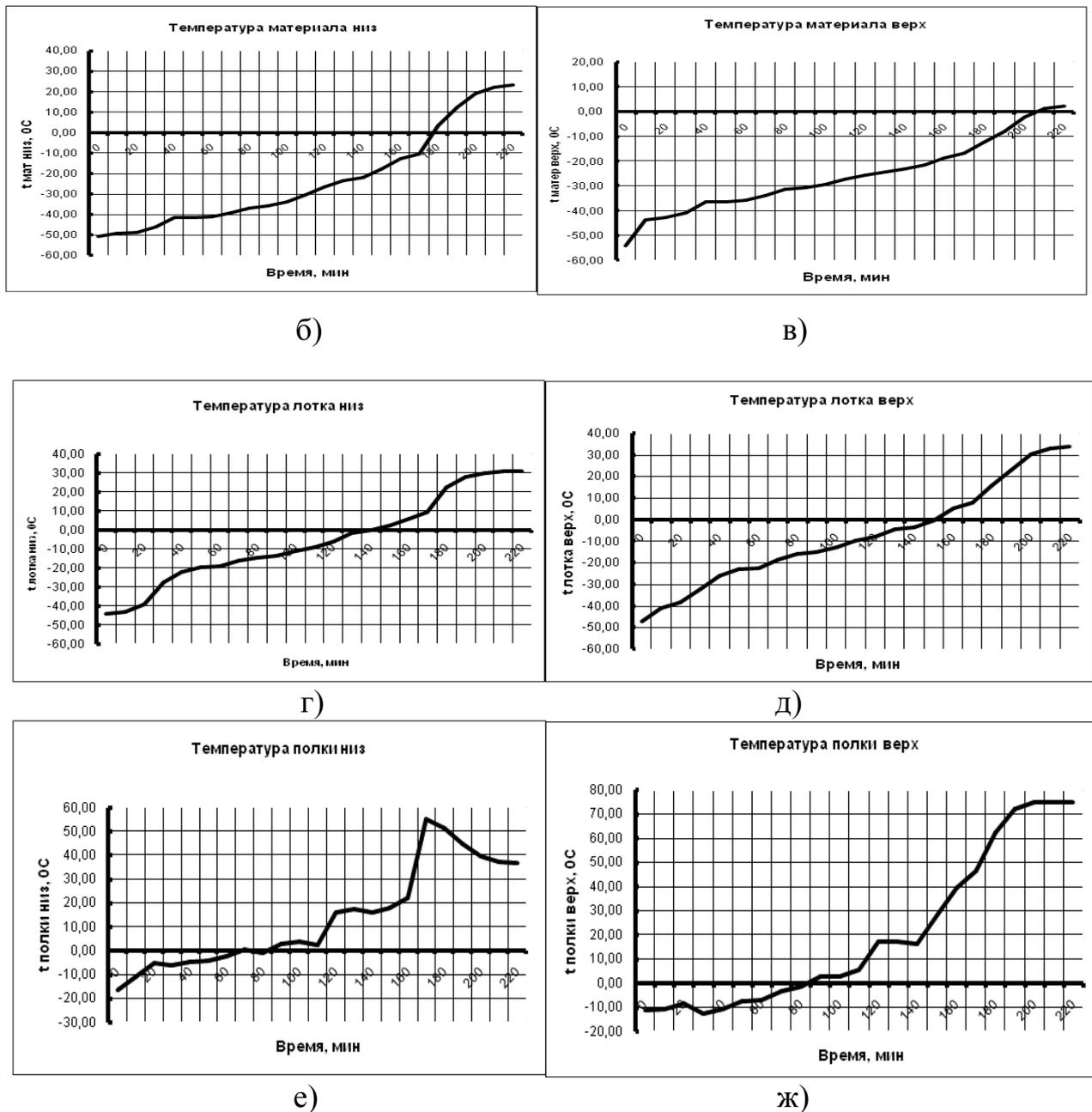


Рис.4.7 б – Графики зависимости температуры от времени при сублимации образца №6 на установке УВС-2Л: а) материала на нижней полке; б) материала на верхней полке; в) нижнего лотка; г) верхнего лотка; д) нижней полки; е) верхней полки

4.2 Получение нанопорошков SiO₂ на основе другого сырья

Лабораторные эксперименты по концентрированию паратунского термального раствора с последующей сушкой сконцентрированных химических элементов.

Характеристика паратунского гидротермального раствора. Исходной средой в эксперименте был раствор гидротермальной скважины Паратунского военного санатория, эксплуатирующей Паратунское месторождение парогидротерм. Характеристика исходной среды и модельного раствора, полученного растворением порошка, выделенного криохимическим вакуумным сублимированием из концентрата, представлена в (табл. 4.8).

Таблица 4.8 – Характеристика исходной среды и модельного раствора

Название элемента	Количество мг-экв/л	Количество мг/л	Количество мг-экв/л	Количество, мг/л
	проба Т		проба Д	
Ca ⁺²	12,2	245	11,8	237
Mg ⁺²	0,13	1,58	0,28	3,4
Al ⁺³		менее 0,1		менее 0,1
Fe ⁺²		менее 0,1		менее 0,1
Fe ⁺³		менее 0,1		менее 0,1
Na ⁺	13,9	320	14,1	325
K ⁺	0,293	11,48	0,293	11,4
NH ₄ ⁺	0,022	0,4	0,022	0,4
сумма по катионам	26,6	578	26,60	578
SO ₄ ⁻²	18	864	17	816
Cl	8,09	287	8,21	292
CO ₃ ⁻²	0	0		0
HCO ₃ ⁻	0,44	26,8	0,42	25,6
H ₃ BO ₃	-	11,9	0,177	10,95
сумма по анионам	26,7	1189	25,8	1144
SiO ₂ растворимая	-	66,0	2,06	68,0
SiO ₂ общая	-	70,0	1,96	72,0
pH	-	7,64		8,25
TDS (общее солесодержание)	-	1080		1090
Уд. электропроводность, мСм/см	-	1,11		1,12
Общая сумма	-	1838		1792

Объем исходного раствора составлял 1000 л., целью эксперимента являлось мембранное концентрирование ценных химических соединений в водном растворе. Для этой цели использовали баромембранную обратноосмотическую установку.

Схема установки и параметры обратноосмотических мембран. Схема установки использованной в эксперименте представлена на (рис. 4.8). Установка состояла из центробежного насоса, обратноосмотического мембранного фильтра из тонкопленочного композита, емкостей для концентрирования и фильтрата.

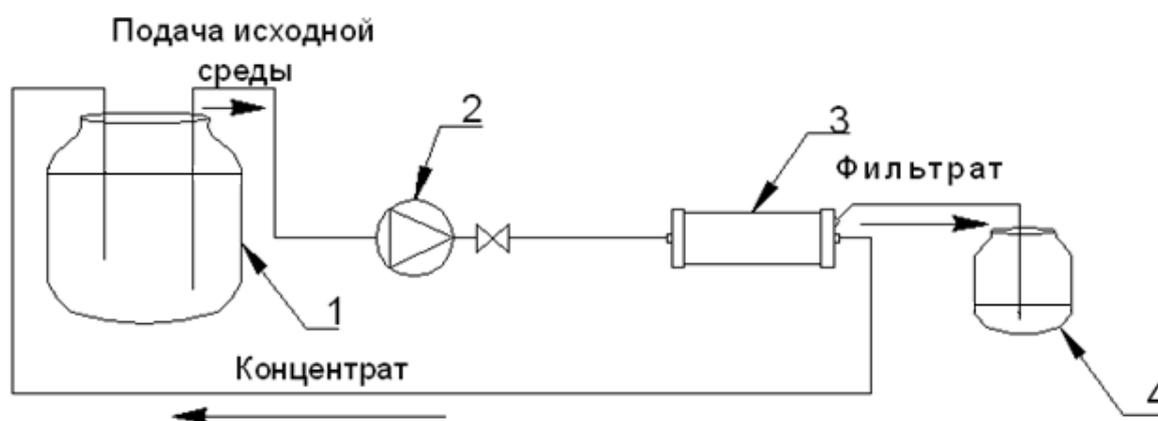


Рис. 4.8 – Схема установки: 1-полиэтиленовая емкость с исходной средой; 2- центробежный насос; 3- обратноосмотический фильтр - патрон; 4- полиэтиленовая емкость с фильтратом

Параметры обратноосмотических элементов рулонного типа Desal[®]TFM, использованных в экспериментах представлены в (табл. 4.9).

Таблица 4.9 – Параметры обратноосмотических элементов

Назначение	Высокоэффективная очистка питьевой воды
Типовое рабочее давление	4-5 бар
Максимальное рабочее давление	17 бар
Максимальная температура	35°C
Диапазон pH	4-11
Ориентировочная фильтрующая поверхность	0,3 м ²
Ориентировочный размер пор	0,001-0,0001 мкм

Геометрические размеры и изображены рулонного мембранного элемента представлены на (рис. 4.9) и (табл. 4.10).

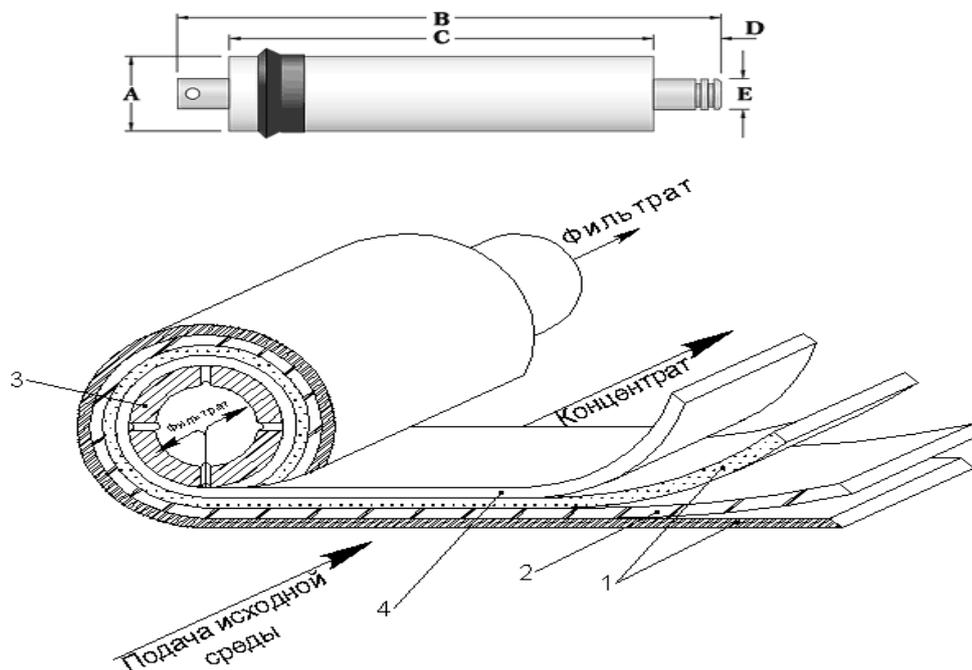


Рис. 4.9 – Схема спиральной укладки полупроницаемых мембран в обратноосмотическом фильтрующем элементе: 1- мембраны; 2- дренажный слой для отвода фильтрата; 3- фильтроотводящая перфорированная труба

Таблица 4.10 – Размеры обратноосмотического мембранного элемента

Модель	A, мм	B, мм	C, мм	D, мм	E, мм
TFM-50	45,7	298,5	254,0	22,2	17,2

Результаты эксперимента. Эксперимент проводился в следующих условиях $t = 20^{\circ}\text{C}$, общее солесодержание исходного раствора $\text{TDS} = 1080\text{-}1090$ мг/кг, общий объем исходного раствора 1000л. В результате эксперимента получен концентрат паратунских гидротерм V-260 л, $\text{TDS} = 5600$ мг/кг при 20°C . Характеристика концентрированной среды и модельного раствора полученного растворением порошка, выделенного криохимическим вакуумным сублимированием из концентрата, представлена в (табл. 4.11).

Таблица.4.11–Характеристика концентрированной среды и модельного раствора

Название элемента	Проба концентрата термальной воды Паратунского месторождения (Военный санаторий)		Модельный раствор: получен растворением порошка, выделенного криохимическим вакуумным сублимированием из концентрата	
	Количество мг-экв /л	Количество мг/л	Количество мг-экв /л	Количество мг/л
Ca ⁺²	38,9	779	7,6	153
Mg ⁺²	0,9	10,9	0,5	6,08
Al ⁺³				
Fe ⁺²	<0,01	<0,1	< 0,01	< 0,1
Fe ⁺³	< 0,01	< 0,1	< 0,01	< 0,1
Na ⁺	89,5	2059	8,51	195
K ⁺	0,918	35,9	0,0831	3,25
NH ₄ ⁺	-	-	-	-
сумма по катионам	130,27	-	16,7	-
SO ₄ ⁻²	60,0	2880	5,0	240,0
Cl ⁻	18,5	656,0	4,25	157,0
CO ₃ ⁻²	0,0	0,0	0,0	0,0
HCO ₃ ⁻	1,12	68,3	0,3	18,3
сумма по анионам	79,6		9,55	-
H ₃ BO ₃	-	61,9	-	18,3
SiO ₂ раст.	-	482	-	323
SiO ₂ общ.	-	172	-	56
сумма	-	1891,7	-	1837
pH	-	7,6	-	7,1
TDS (20 °С)	-	5640	-	1040
Электропроводность, мСм/см (17,3 °С)	-	9,26	-	1,88

П-ОО-1 – порошок (m=1.4 г, плотность 42.4 г/дм³) – получен вакуумным сублимированием 300 мл концентрата термальной воды Паратунского месторождения на установке УВС-2Л с жидким азотом (концентрат после обратнo-осмотического мембранного концентрирования, конечное солесодержание концентрата 5-6 г/дм³) [13, 68].

Таблица 4.12 – Данные сублимационной сушки образца П-ОО-1

№ п/п	Время, мин	Температура полки верх, °С	Температура лотка верх, °С	Температура мат. верх, °С	Температура полки низ, °С	Температура лотка низ, °С	Температура мат. низ, °С	Давление, мм.рт.ст.
1	0	-27,3	-41	-48,1	-33	-27,7	-49,1	0,018
2	10	-19,8	-31,4	-44,5	-11,2	-20,6	-44,6	0,02
3	20	-16,3	-28,2	-42,9	-4,9	-20,4	-42,5	0,02
4	30	-15,6	-27	-42	-2,8	-20,4	-41,7	0,03
5	40	-10,1	-23,1	-40,1	-0,4	-19,7	-39,6	0,025
6	50	-4,3	-20	-38,4	-1,5	-18,6	-37,4	0,04
7	60	-2,1	-18,7	-38,2	-1,4	-16	-37	0,025
8	70	1,6	-17,3	-37,6	0	-17,4	-35,6	0,023
9	80	0	-15,3	-35,9	0,9	-15,5	-34,1	0,03
10	90	4,6	-12,2	-33,7	0,1	-12,7	-29,6	0,035
11	100	6	-10,3	-32,6	4,2	-8,5	-24,8	0,035
12	110	6,3	-9	-31,3	3,8	-6,6	-21,5	0,034
13	120	7	-8,7	-31,2	3,8	-6,3	-21	0,039
14	130	8,8	-6,5	-29	4,6	-1,8	-12,7	0,033
15	140	9,1	-5,1	-28,1	5,1	0,1	-9	0,04
16	150	10	-4,6	-27,3	5,9	2	-5,2	0,038
17	160	18,1	0	-22,4	10,8	11,7	12,5	0,04
18	170	18,3	2,6	-20,9	13	13,2	14,2	0,037
19	180	17,8	3,7	-19,4	22,7	17,2	17	0,035
20	190	21,4	5,2	-18,3	22,2	19,3	19,7	0,038
21	200	30,6	14,3	-9,6	20,8	22,5	23,4	0,04
22	210	31	15	28,8	20,8	22,6	23,6	0,04

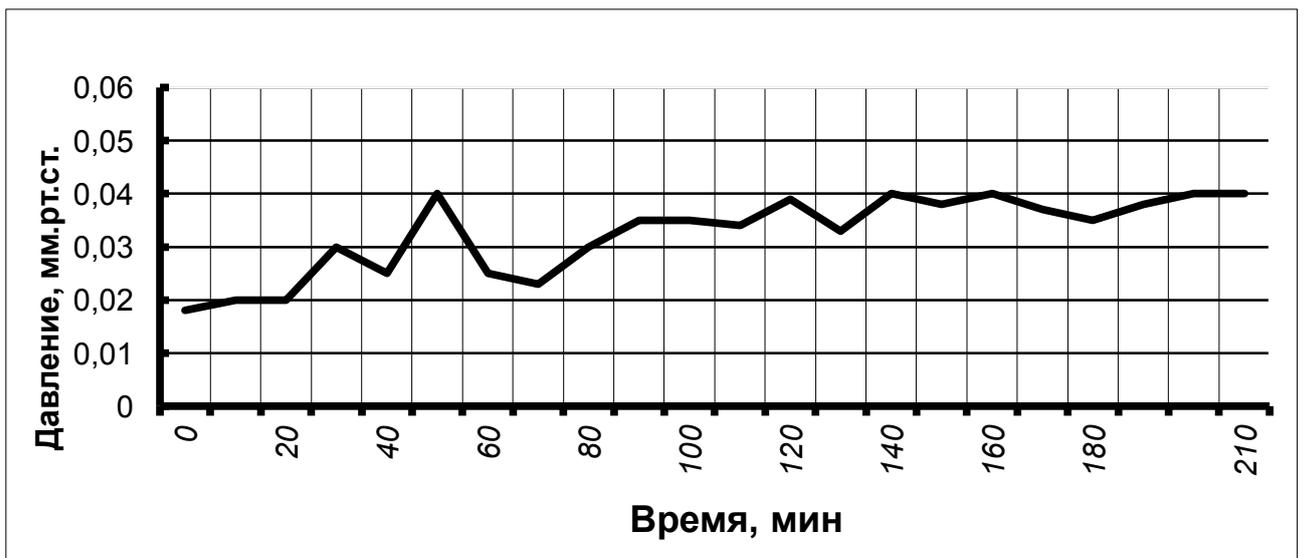


Рис. 4.10 а – График зависимости давления от времени при сублимации образца П-ОО-1

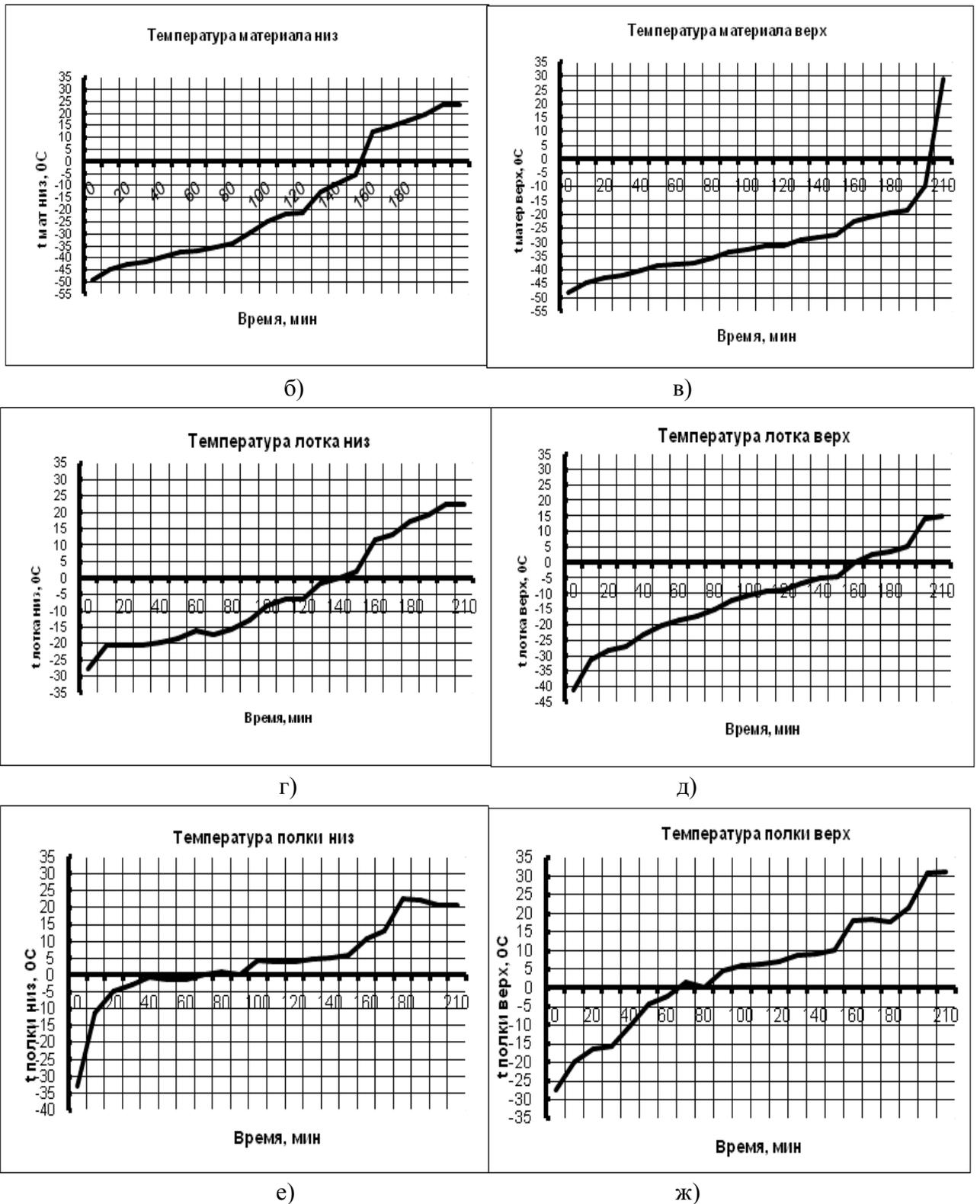


Рис.4.10 б – Графики зависимости температуры от времени при сублимации образца П-ОО-1 на установке УВС-2Л: а) материала на нижней полке; б) материала на верхней полке; в) нижнего лотка; г) верхнего лотка; д) нижней полки; е) верхней полки

Таблица 4.13 – Данные низкотемпературной адсорбции азота для порошка П-ОО-1

Относительное давление (p/p0)	Давление, мм рт. ст.	Объем абсорбента, см ³ /г	Время, мин
-	-	-	0:42
0,00959	7,13	2,64	0:51
0,0341	25,3	3,41	0:53
0,0688	51,1	4,11	0:54
0,08014	59,5	4,307	0:56
0,10027	74,5	4,62	0:57
0,1202	89,3	4,89	0:58
0,1401	104,1	5,204	1:00
0,1602	119	5,45	1:01
0,1801	133	5,82	1:02
0,20019	148	6,071	1:03
0,2506	186	6,23	1:05
0,30039	223	6,52	1:06
0,369	274	7,16	1:07
0,40031	297	7,53	1:09
0,4502	334	8,064	1:10
0,50012	371	8,57	1:11
0,55012	408	9,099	1:13
0,60016	446	9,65	1:14
0,65020	483	10,24	1:15
0,700027	520,2	11,005	1:17
0,7501	557	11,8	1:18
0,800076	594	12,9	1:19
0,8201	609	13,5	1:21
0,8502	631	14,2	1:22
0,874	650	15,1	1:23
0,90013	668	16,1	1:25
0,924	687	17,5	1:26
0,949	706,002	19,4	1:27
0,974	724	22,9	1:29
0,9802	728	25,08	1:31

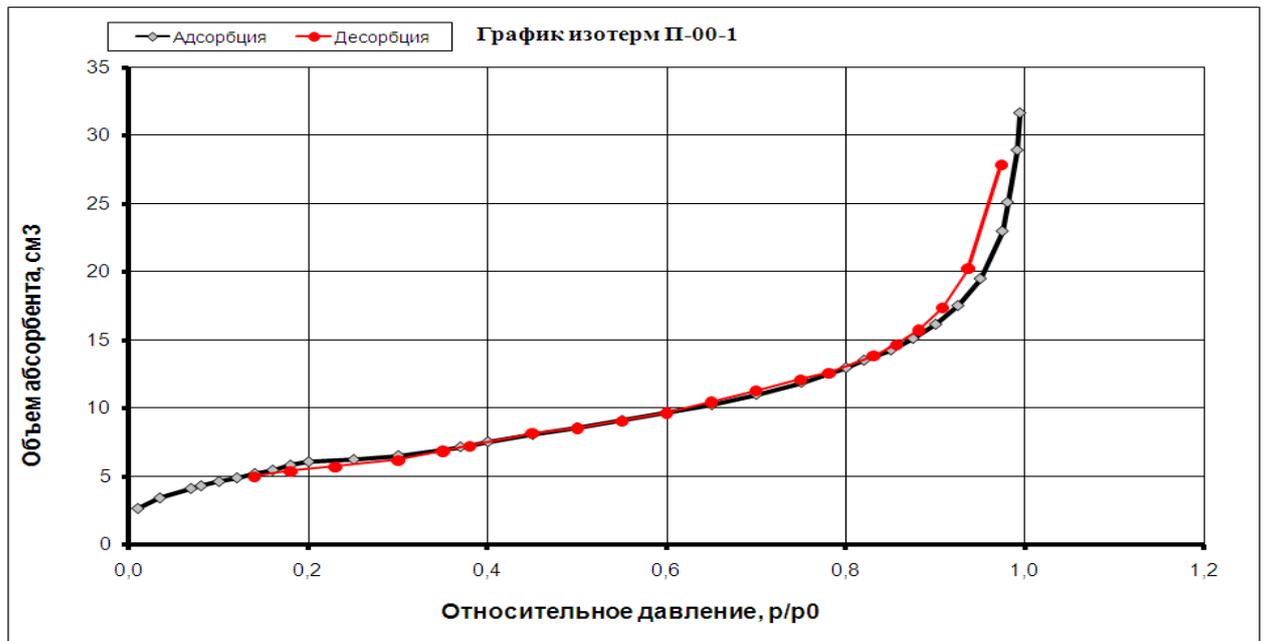


Рис. 4.11 – Кривые сорбции – десорбции для порошка П-00-1

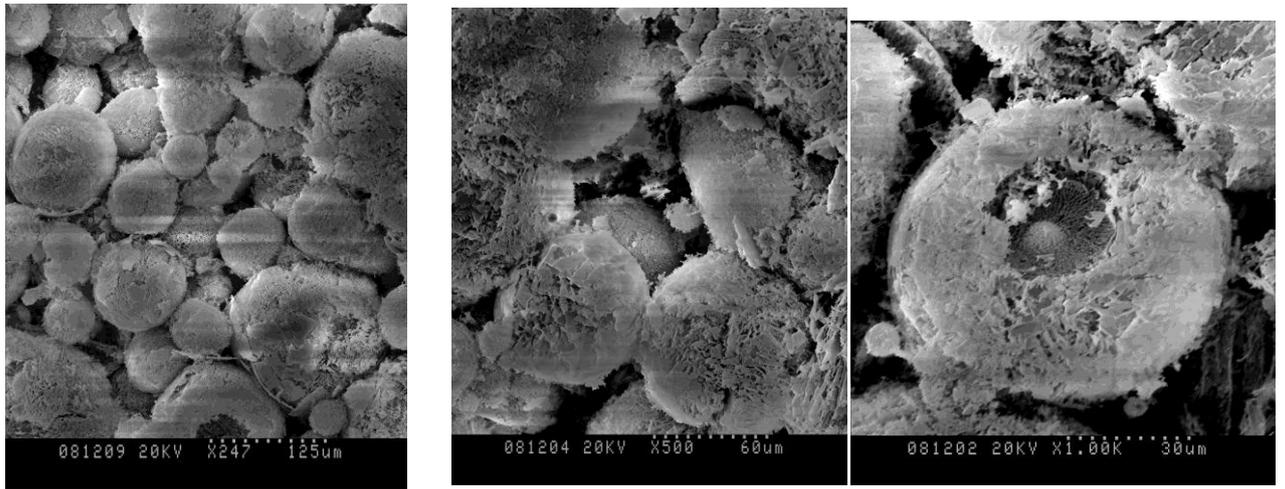
Таблица 4.14 – Характеристики порошка П-00-1, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота

№ п/п	Характеристика	Единицы измерения	Показатель
1	ВЕТ площадь	м ² /г	23,81
2	ВН Площадь пор по кривой адсорбции	м ² /г	19,91
3	ВН Площадь пор по кривой десорбции	м ² /г	19,06
4	Объем пор определенный по одной точке	см ³ /г	0,03
5	ВН Объем пор по кривой адсорбции	см ³ /г	0,047
6	ВН Объем пор по кривой десорбции	см ³ /г	0,04
7	Средний диаметр пор	нм	5,06
8	Средний диаметр пор по кривой адсорбции	нм	9,62
9	Средний диаметр пор по кривой десорбции	нм	10,08
10	Площадь микропор	м ² /г	3,71
11	Объем микропор	см ³ /г	0,002

4.3 Исследование нанокремнезема и криогранул золя сканирующей электронной микроскопии

По данным сканирующей электронной микроскопии при коэффициентах увеличения 250-7000 размеры структур, образующихся в результате вакуум-сублимационной сушки криогранул золя, находились в пределах 20,0-100,0 мкм. На рис. 4.12 а-г показаны изображения структур порошка после сублимации растворителя при последовательно возрастающем коэффициенте увеличения 247, 500, 800 и 1000: после удаления растворителя остается пористосетчатая структура из частиц порошка, сохраняющая черты сферической формы и размеры твердых криогранул. Внутри остаточных структур в центральной их части после удаления растворителя формируются полости, что указывает на механизм удаления воды из твердых криогранул (рис. 4.12 г). При легком воздействии остаточные структуры разрушались, образуя хлопья толщиной порядка 0,1-0,2 мкм.

Для определения размера, формы и строения частиц в порошках кремнезема использовали метод сканирующей электронной микроскопии. Изображения наночастиц кремнезема в порошках получали на сканирующем электронном микроскопе JEM-100CX (JEOL, Japan) при коэффициентах увеличения от 10000 до 500000. Порошки предварительно диспергировали в абсолютном этаноле, наносили концентрированную среду на медную пластину и сублимировали диспергирующую среду. Изображения частиц порошка кремнезема, полученные на сканирующем электронном микроскопе при последовательно возрастающем коэффициенте увеличения 25000, 50000, 100000 и 250000 раз, приведены на (рис. 4.13). Криохимическая сушка золь в жидком азоте при 77 К с последующей сублимацией льда под вакуумом позволяла значительно снизить агрегацию частиц при выделении кремнезема из жидкой фазы. Укрупнения частиц не происходило, и размеры частиц, находившихся в золе, мало отличались от размеров частиц порошков. По изображениям установлено, что размеры основной доли частиц золь и порошков распределены в диапазоне 10-100 нм.

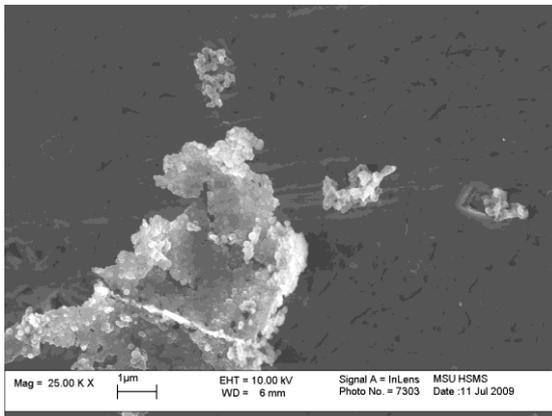


а)

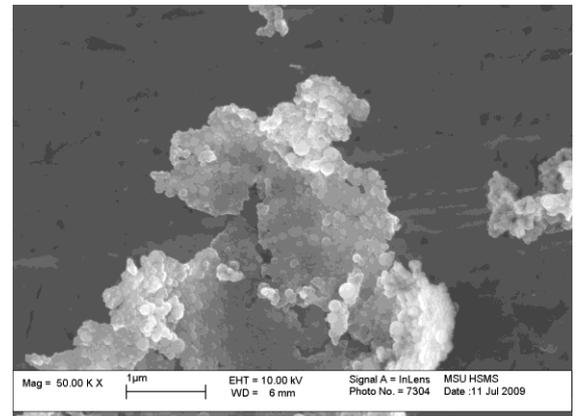
б)

в)

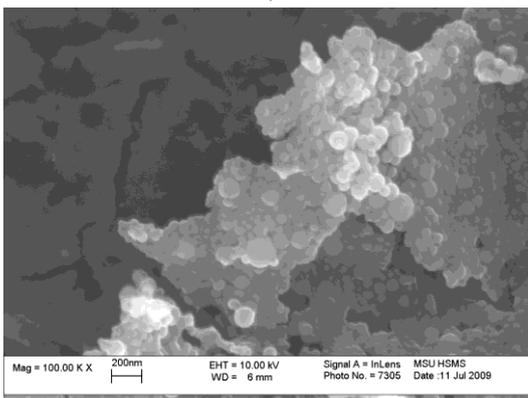
Рис. 4.12 – Снимки криогранул золя, полученные на сканирующем электронном микроскопе



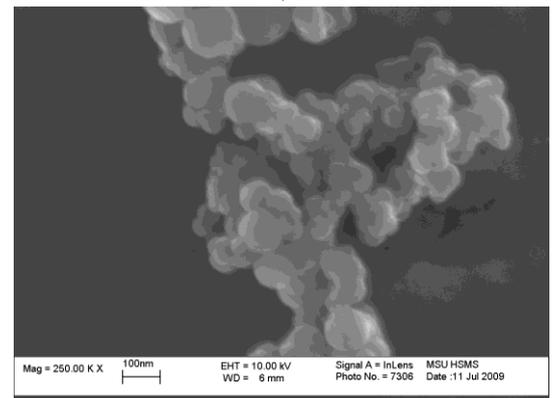
а)



б)



в)



г)

Рис.4.13 – Снимки порошка кремнезема, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Коэффициенты увеличения на сканирующем электронном микроскопе: а) 25000; б) 50000; в) 100000; г) 250000

4.4 Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР)

Образцы SiO_2 , выделенные из золей, изучены методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) (рис.4.14, 4.15) и рамановской спектроскопии (рис. 4.16, 4.17). Были изучены 5 различных образцов: образец 1 – нанопорошок, выделенный из золя вакуумной сублимацией (исходная среда – гидротермальный раствор); 2 – твердый образец, полученный золь-гель переходом из золя, приготовленного на основе раствора силиката натрия; 3 – твердый образец, полученный золь-гель переходом из золя, приготовленного на основе раствора силиката натрия, содержащего Cu^{2+} ; 4 – твердый образец, полученный золь-гель переходом из золя, содержащего наночастицы Ag (исходная среда – гидротермальный раствор); 5 – твердый образец, полученный золь-гель переходом из золя, приготовленного на основе тетраэтоксисилана.

МУРР дает возможность получить распределение наночастиц по размерам. Контраст в малоугловом рассеянии определяется разностью электронной плотности между окружающей средой и неоднородностью.

Рассеяние от всех образцов сильное, что ожидаемо для образцов с наноразмерными неоднородностями. Оно слабее для №1 (порошок) и очень сильное для №4 (с наночастицами серебра).

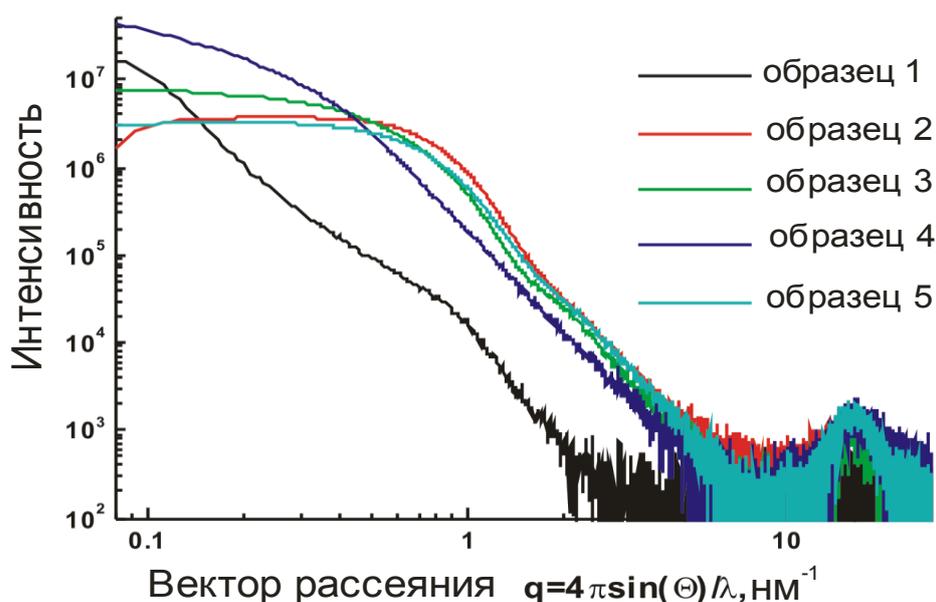


Рис. 4.14 – Результаты измерений методом МУРР

Распределение частиц по размерам получено в предположении сферической формы неоднородностей. Из общего хода кривой рассеяния можно заключить, что такое предположение довольно близко к истине, так как на двойном логарифмическом графике наклон кривой в малых углах близок к нулю. Для образцов № 1 и 4 можно предположить наличие цилиндрических частиц, однако это предположение требует независимого исследования, например, с помощью электронной микроскопии.

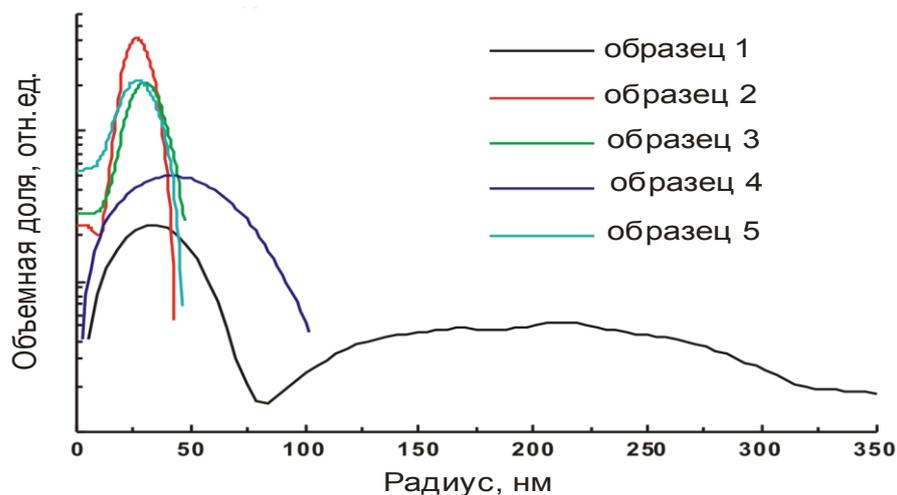


Рис. 4.15 – Распределение частиц по размерам согласно МУРР

Образец №1 (порошок). Рассеяние вызывается полидисперсной системой неоднородностей, состоящей из частиц радиусом ~ 35 нм и другой «группой» с широким распределением по размерам от 100 до 300 нм. В данном случае невозможно абсолютно однозначно сказать представляет ли образец просто смесь двух видов частиц или это «иерархическая» система – большие частицы с неоднородностями внутри. На основании нашего опыта с синтетическими кремниевыми сферами и литературных данных можно предположить, что «иерархическая» система ближе к истине. То есть, большие рассеивающие объекты - это сами коллоидные частицы (часть из них, скорее всего, еще больше, чем следует из графика, но разрешение нашего прибора не позволяет установить их размер). Малые неоднородности – полости внутри коллоидов.

Образцы № 2, 3, 5 довольно сходны между собой. Рассеяние определяется почти сферическими частицами с довольно узким распределением по размерам со средним радиусом 26-28 нм.

Во всех этих образцах также наблюдается широкий брэгговский пик (типа аморфного гало), свидетельствующий о существовании межплоскостных расстояний порядка 0,4 нм. Возможно, это какие-то ранние стадии кристаллизации, что косвенно подтверждается рамановскими спектрами.

Образец №4 (с нано-серебром). Рассеяние определяется неоднородностями со средним радиусом 40 нм. Распределение сравнительно широкое. Согласно Раману, этот образец имеет много общего с остальными. Одним из объяснений распределения по размерам является то, что частицы серебра и диоксида кремния довольно близки по размерам, и на графике распределения по размерам сливаются в один широкий пик. Однако это требует независимого подтверждения, например, методом электронной микроскопии. Также можно оценить размер металлических наночастиц из спектров поглощения в видимой области из положения плазмонного пика. В этом образце также есть брэгговский пик от $d \sim 0.4$ нм. Рамановские спектры. Спектры снимали с возбуждением 785 нм; при возбуждении 532 нм наблюдалась очень сильная люминесценция. Снимали в широком спектральном диапазоне и разрешение было невысокое. Спектры, судя по литературным данным, довольно типичны для аморфного кремнезема. Для сравнения приведен спектр природного кварца, записанный в таких же условиях.

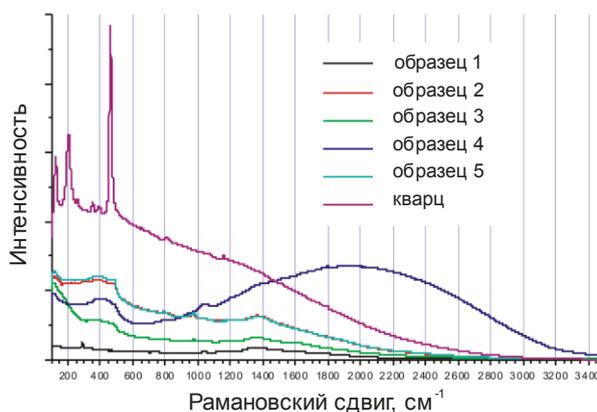


Рис. 4.16 – Результаты рамановской спектроскопии

Во всех образцах есть полосы ОН-групп, но их интенсивность при таком возбуждении низка.

Сигнал от образца № 1 слаб, что, однако, может объясняться дисперсностью образца.

Среди остальных образцов для № 2 и 5 характерны сравнительно узкие пики, что свидетельствует о некоторой кристалличности. Образцы № 3 и 4 менее кристалличны. Между этими парами есть еще небольшие различия (пики около 950 см^{-1}), но их объяснение пока затруднительно, необходим более глубокий анализ литературы по рамановским спектрам кремнезема. В дальнейшем планируется объяснение различий в полученных спектрах.

В отличие от образца № 1, в остальных образцах проявляются пики/полосы около 400 см^{-1} . Вероятнее всего, это перекрывающиеся области деформационных и валентных колебаний связей Si-O-Si.

В спектре образца № 4 (с серебром) наблюдается очень интенсивная полоса, которая почти однозначно связана с усилением сигнала в непосредственной близости от металлических наночастиц. При необходимости можно ее анализировать более детально, однако она несет информацию преимущественно о самих частицах и, в меньшей степени, об их взаимодействии с матрицей.

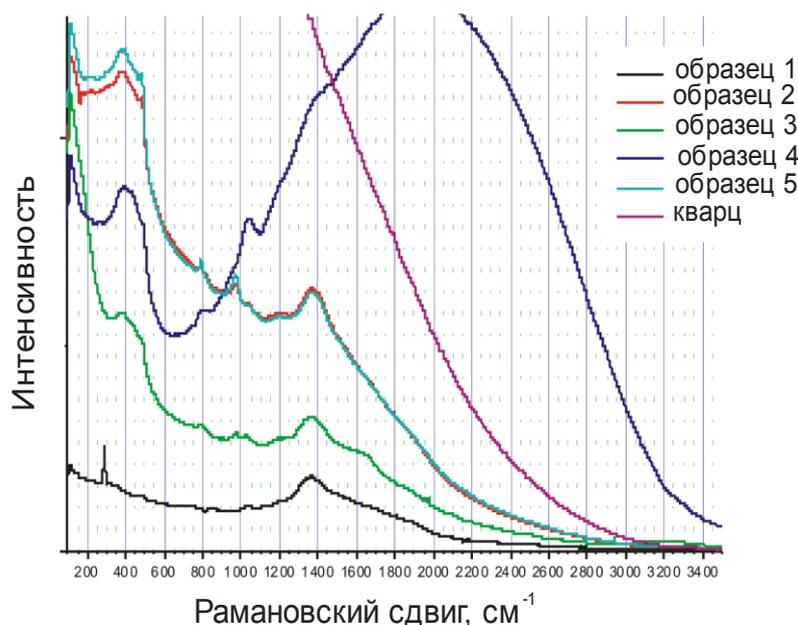


Рис. 4.17 Результаты рамановской спектроскопии

4.5 Определение размеров частиц порошков кремнезема на диффузионном аэрозольном спектрометре

Определение размеров частиц полученных порошков осуществляли с использованием диффузионного аэрозольного спектрометра (ДАС) модели 2702 и автоматической системы диспергирования нанодисперсных порошков (АСДНП). Определение среднего размера частиц кремнезёма и их распределения по размерам в порошке, полученном на основе гидротермального раствора (рис. 4.18), проводили при температурах 17,7 °С, давлении 934 мм рт. ст., влажности воздуха 14,2%. Суспензии кремнезёма, готовили в изопропиловом спирте, а диспергирование осуществляли в ультразвуковой ванне мощностью 60 Вт в течение 100 секунд. Выбор изопропилового спирта обусловлен тем, что в нем отсутствует вода и не происходит набухание глины, т.е. в жидкой среде находятся частицы кремнезёма, которые сформировались в процессе вакуум-сублимационной сушки.

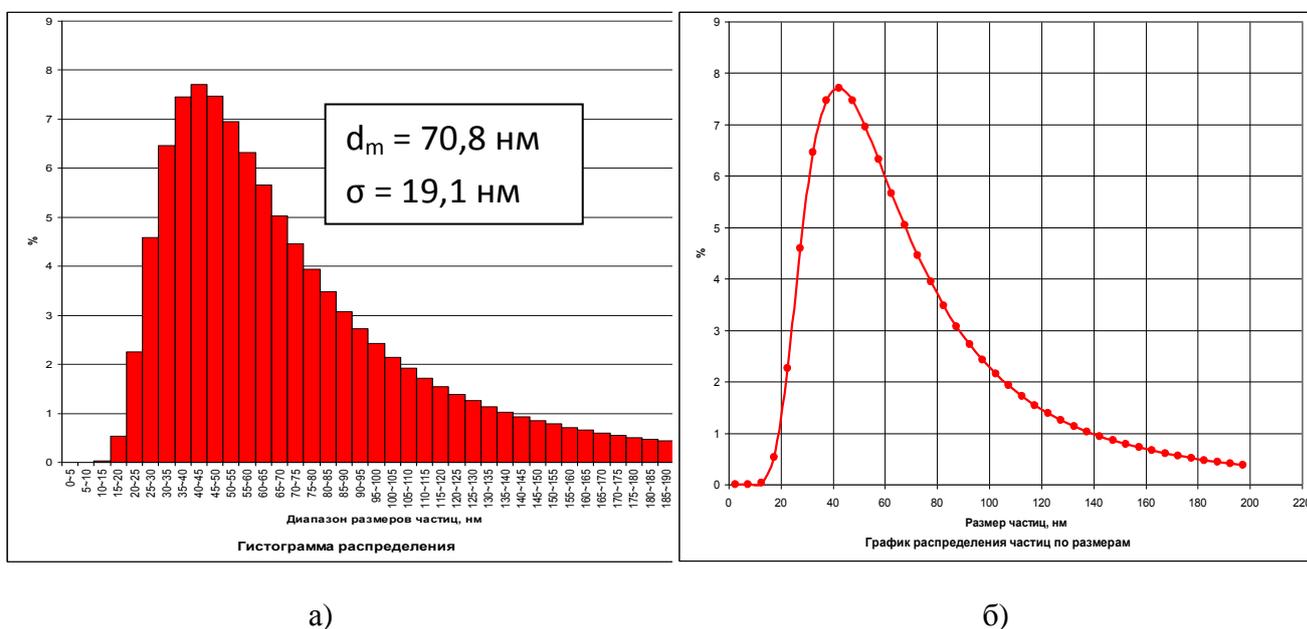
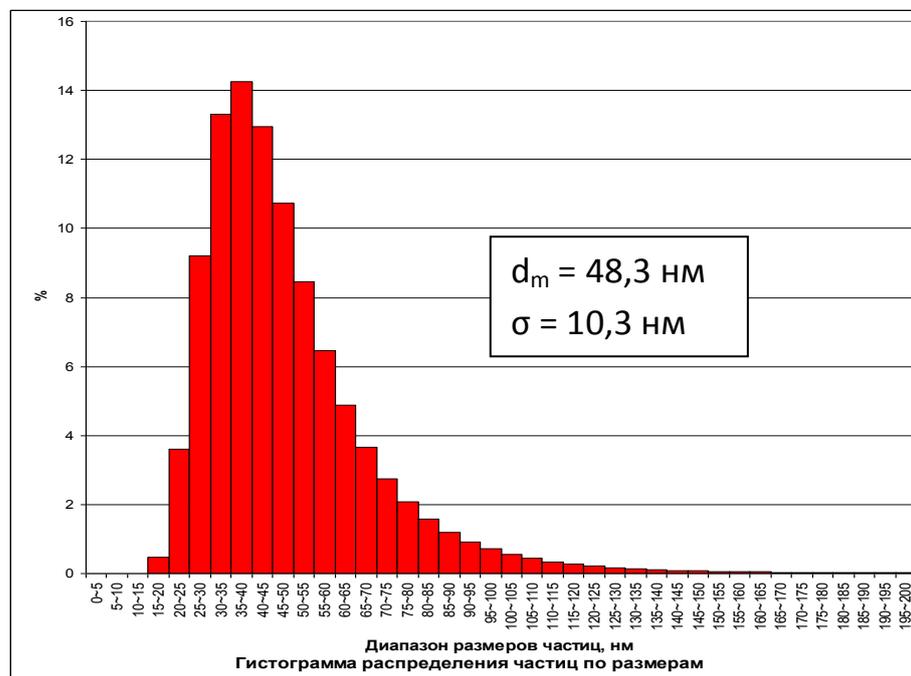


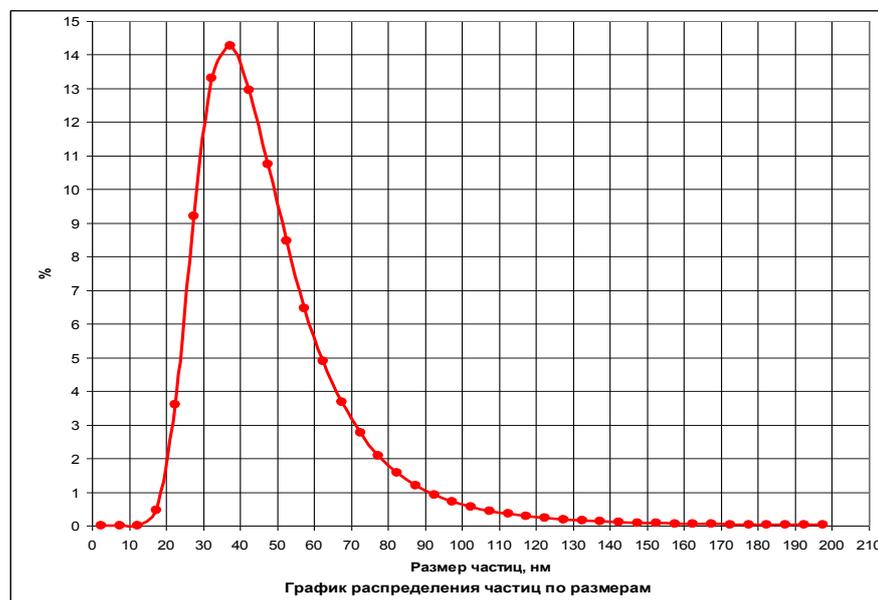
Рис 4.18 – Гистограмма (а) и график распределения (б) частиц по размерам кремнезёма в порошке, полученном на основе гидротермального раствора

Определение размера частиц порошка кремнезема, полученного на основе водного силиката натрия, и их распределение по размерам проводили при тем-

пературе 17,8°C, давлении 939 мм рт. ст., влажности воздуха 14,2%. Золи образца, готовили в изопропиловом спирте, а диспергирование осуществляли в ультразвуковой ванне мощностью 60 Вт в течение 100 секунд (рис. 4.19).



а)



б)

Рис. 4.19 – Гистограмма (а) и график распределения (б) частиц по размерам в порошке кремнезема, полученного на основе водного силиката натрия

Анализируя полученные результаты, из графиков видно, что средний размер частиц порошка на основе водного раствора силиката натрия на 31,8 %

меньше, чем порошка кремнезёма на основе гидротермального раствора, а также ширина уже, чем у кремнезема на основе гидротермального раствора. Этим можно объяснить, что удельная поверхность нанопорошков, полученных на основе силиката натрия, больше у порошков на основе гидротермальных растворов.

4.6 Метод рентгенофлуоресцентного анализа

Результаты анализа химического состава нанопорошка кремнезема указаны в (табл. 4.16 а, 4.16 б).

Таблица 4.16 а – Химический состав порошка, полученного криохимическим вакуумным сублимированием

Соединение	масс. %
SiO ₂	99,7
TiO ₂	0,00
Al ₂ O ₃	0,173
FeO	0,00
Cr ₂ O ₃	0,00
MgO	0,00
CaO	0,034
Na ₂ O	0,034
K ₂ O	0,069
MnO	0,00
NiO	0,00
ZnO	0,00
Сумма	100,0

Таблица 4.16 б – Химический состав порошка, полученного криохимическим вакуумным сублимированием (микрокомпоненты)

Назв. Элемента.	Sc	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Nb	Ba	Pb	Th
Кол-во.(ppm)	52	52	32	87	44	24	107	54	67	121	3	2

Результаты получены на рентгенофлуоресцентном спектрометре «S4 PJO-NEER».

Выводы:

Выполнены эксперименты по получению нанопорошков кремнезема на основе гидротермальных растворов и водных силикатов натрия в различных технологических режимах. Выполнено сравнение характеристик нанопорошков в зависимости от технологического режима получения.

1. Выполнены эксперименты по получению концентрированных водных зольей диоксида кремния из сепаратов скважин Мутновской ГеоЭС двух видов:

- технологический режим «мелкая вода» – МВ;
- технологический режим «глубокая вода» – ГВ.

Для концентрирования гидротермальных растворов использовались мембранные процессы: микрофльтрации и ультрафльтрации. Применялось несколько серий фильтрования, время каждой серии составляло от 6-8 часов. На первой стадии применялся УФ – патрон среднего типоразмера капиллярного типа. На второй стадии концентрирования использовался керамический микрофльтрационный фильтр «Аквакон - 200». Концентрирование с помощью фильтра «Аквакон - 200» проводилась в четыре этапа. После четырех этапов фильтрования концентрат имел содержание $C_t = 143 \text{ г/дм}^3$, плотность раствора 1085 г/дм^3 . Определены проницаемость и селективность мембран по кремнезему и солям в зависимости от времени и построены графики этих зависимостей, из которых следует, что с течением времени мембранного концентрирования проницаемость мембранного слоя фильтра снижается, а селективность по TDS фильтра – растет, а TDS концентрата – уменьшается.

Двухстадийным мембранным концентрированием гидротермального сепарата получен золь МВ с содержанием SiO_2 40 г/дм^3 . Золь МВ кремнезема был использован для получения малоагрегированного нанодисперсного порошка УФ – 44.

3. Разработанный технологический режим позволяет методом криохимической вакуумной сублимации получать на основе концентрированного водного золя кремнезема нанопорошки, имеющие удельную поверхность до $500 \text{ м}^2/\text{г}$,

объем пор – до $0,25 \text{ см}^3/\text{г}$, при среднем диаметре пор порошка от 2 до 15 нм. Методом электронной микроскопии и МУРР установлено, что средние диаметры частиц полученных порошков находятся в пределах от 10 до 100 нм. Плотность силанольных групп - $4,9 \text{ нм}^{-2}$, остаточная влажность – 0,2 масс. %.

4. Представлены экспериментальные данные определения характеристик нанопорошка SiO_2 , полученные в разных технологических режимах методом КВС на установке УВС – 2Л с жидким азотом. Представлены данные по определению диаметров, объема и площади поверхности нанопорошков SiO_2 методом низкотемпературной адсорбции азота. Анализ параметров технологического режима и характеристик нанопорошков показывает, что:

- охлаждение сепарата мало влияет на размер частиц, частицы, в основном, формируются при повышенной температуре $72-70 \text{ }^\circ\text{C}$ (УФ – 17, УФ – 18 и УФ – 19);
- более крупные частицы формируются при получении золя по тупиковой схеме фильтрования, когда концентрируемая среда многократно рециркулировалась через фильтр – патрон. Что вызывает агрегацию частиц кремнезема (УФ – 19);
- при более низких значениях рН (4,5-5) старения сепарата, формируются более крупные частицы (УФ - 20).

5. Образцы SiO_2 , выделенные из золь, изучены методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и рамановской спектроскопии. МУРР дает возможность получить распределение наночастиц по размерам. Рассеяние для нанопорошка, выделенного из золя вакуумной сублимацией самое слабое – размер частиц средний 35 нм. Для твердого образца, полученного золь – гель переходом из золя, содержащего наночастицы серебра - рассеяние наибольшее, размер частиц 40 нм. В образцах 2,35 рассеяние определяется почти сферическими частицами со средним радиусом 26 – 28 нм.

6. Рамановские спектры снимались возбуждением волной длиной 785 нм. При возбуждении 532 нм наблюдается очень сильная люминесценция. Такие спектры типичны для аморфного кремнезема. Сигнал, полученный от образца

№1 – слаб, что объясняется дисперсностью образца. Для образцов № 2 и 5 характерны узкие пики, что свидетельствует о некоторой кристалличности образцов. Образцы № 4 и 3 – менее кристалличны. В спектре образца №4 (с серебром) наблюдается очень интенсивная полоса, которая свидетельствует о металлических наночастицах. Во всех образцах, кроме образца №1, проявляются пики полосы около 400 см^{-1} . Это перекрывающиеся области деформационных и валентных колебаний связей Si – O – Si.

ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРЕМНЕЗЕМА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БЕТОНОВ

5.1 Перспективы применения нанодобавок в бетоны

В связи с развитием технологий получения наноматериалов с различными свойствами возникает необходимость изучения влияния введенных наночастиц на характеристики силикатных систем. Изменение характеристик достигается за счет изменения количества, химического состава введенных наночастиц, либо за счет одновременного ввода комбинации наночастиц с разным химическим составом. Значительный интерес представляют задачи направленного усиления характеристик строительных бетонов, таких как прочность при сжатии, при изгибе, водостойкость, морозостойкость и др., а также воздействия на характеристики других строительных материалов: вяжущих (цемента, гипса, извести), стекла, герметиков, теплоизоляторов. Известны результаты экспериментов по применению фуллеренов в производстве пено- и газобетонных блоков, показавшие рост прочности стандартных блоков на 16-18 % и снижение их плотности на 8-10 % при концентрации фуллеренов 1-10 г на тонну бетона. Также достигнуто и сокращение производственного цикла. В [15] показано, что при изготовлении бетона ввод наночастиц углерода с размерами 10-50 нм в количестве 0,004 масс.% по цементу улучшал действие добавки микрокремнезема (8 масс.%) и повышал прочность бетона на сжатие до 104,5 МПа, что соответствует классу бетона В80 вместо В60. Существенно выше оказался при этом модуль упругости ($47,5 \cdot 10^3$ МПа), повысились коэффициент Пуассона, плотность, водонепроницаемость бетона. Исчезло увеличение усадки бетона, которое при использовании одной добавки микрокремнезема достигало 30 %. В работе [15] приведены результаты исследования влияния наноматериалов на прочность бетонов, приготовленных на основе цементов различных марок: 1) наночастиц С размерами 5-20 нм в виде 5-ти процентного водного золя; 2) порошков наночастиц смеси оксидов Al_2O_3 , CaO и MgO с размерами 10-50 нм; 3) наночастиц W,

Ti с размерами 10-50 нм. Были исследованы возможности совместного применения наночастиц С и различных пластификаторов бетона.

Установлено, что изменение прочности бетонов (повышение и снижение) имеет немонотонный характер в зависимости от количества введенных наночастиц [15,16]. Первый максимум прочности проявлялся в области малых концентраций – 0,0007-0,0014 масс.% по отношению к цементу. Существуют примеры изготовления высокопрочного бетона при более высокой доле комбинированных нанодобавок: ввод золя кремнезема (0,43-0,48 масс. % по бетону) плотностью 1014 г/дм³, рН=5-6, с содержанием SiO₂ 26-27 г/дм³ совместно с органоминеральной нанодобавкой (0,43-0,48 масс. %) повышает прочность бетона на 42% и водонепроницаемость на 2 ступени; ввод золя кремнезема (0,25-0,27 масс. % по бетону) плотностью 1014 г/дм³, рН=5-6, с содержанием SiO₂ 26-27 г/дм³ совместно с нанодобавкой гексоцианоферратом калия K₄Fe(CN)₆ (0,44-0,47 масс. %) приводит к одновременному повышению прочности бетона на 31%, морозостойкости на 35%, водонепроницаемости на 20%; ввод золя гидроксида железа Fe(OH)₃ плотностью 1021 г/дм³, рН=4,5 совместно с гексоцианоферратом калия K₄Fe(CN)₆ и суперпластификатором (суммарно 0,6-0,8 масс.% по бетону) повышает прочность бетона на 61%, понижает водопотребность на 23%, деформацию ползучести на 30%. Предложен ввод в цементы наночастиц кремнезема с размерами от 1 до 100 нм в количестве от 1 до 25 масс. % по цементу для улучшения характеристик растворов для тампонажа скважин, для буровых растворов и др. Приведены результаты экспериментов сравнительного изучения затвердевших образцов водоцементных смесей, в которые вводили в количестве 15 масс.% по цементу различные типы кремнезёмов: наночастицы кремнезема размером 10 нм, 30 нм, аморфный и кристаллический микрокремнезём, коллоидный кремнезём [15,16]. Наилучшие показатели были достигнуты при вводе наночастиц кремнезема размером 30 нм. В 5-7 раз по сравнению с микрокремнезёмом сократилось время схватывания водо-цементной смеси. В 1,5-2 раза была выше прочность при сжатии в 3-х дневном возрасте (2,95 МПа), прочность при изгибе выше в 1,7 – 4 раза (1,16 МПа). После окончательного

набора прочности образцы, сформировавшиеся из смесей, в которые вводили наночастицы кремнезема 30 нм, имели прочность при сжатии в 2,4 – 3 раза выше по сравнению с микрокремнеземом – 8,27 МПа; модуль Юнга был в 1,5 раза выше по сравнению с кристаллическим микрокремнеземом – $2,15 \cdot 10^5$, модуль Пуассона в 1,5 раза выше по сравнению с образцами, включавшими аморфный или кристаллический микрокремнезем – 0,1.

В связи с этим представляет интерес изучение влияния различных по химическому составу и свойствам (размерам, форме, внутренней структуре, состоянию поверхности) наночастиц на системы типа цемент-вода, цемент-песок-вода, цемент-песок-вода-бетоны: положение максимумов, минимумов на зависимостях прочности, плотности, модуля упругости, коэффициента Пуассона, временные характеристики набора прочности и др. Целью данной работы было изучить влияние наночастиц кремнезема, выделенных из гидротермальных растворов по двухстадийной технологической схеме, на систему типа цемент-песок-вода.

Проведены эксперименты по изучению влияния наночастиц кремнезема на характеристики систем типа цемент-песок-вода. Наночастицы выделяли из природных гидротермальных растворов по двухстадийной технологической схеме: мембранное концентрирование и криохимическая вакуум-сублимационная сушка золь кремнезема и получение нанопорошков. Нанопорошки кремнезема с размерами частиц 10-100 нм, удельной поверхностью 100-400 м²/г, средним диаметром пор 3-10 нм вводили в систему цемент-песок-вода в количестве от 0,001 до 0,2 масс.% по цементу. Нанопорошки смешивали с водой, предназначенной для затворения цемента, добиваясь получения устойчивой суспензии с равномерным распределением частиц по объему, которую вводили в смесь цемента и песка. Характеристики твердых образцов измеряли в разном возрасте от 3 до 28 суток. Установлено влияние нанодобавки на плотность, скорость набора прочности, конечную прочность при сжатии цементных образцов в зависимости от массового процента нанодобавки.

5.2 Испытание нанокремнезема в качестве добавки в цементно-песчаные растворы

В различных сериях испытаний удалось получить порошки с высокой удельной площадью поверхности от 110-170 до 300- 400 м²/г, удельным объемом пор 0,2-0,3 см³/г. Насыпная плотность порошков была 0,035-0,010 г/см³. Показатель рН, при котором проводили старение исходного гидротермального раствора и последующее мембранное концентрирование золя, является одним из основных факторов, влияющих на характеристики порошка. Снижение рН приводило к увеличению размеров частиц в золе перед криохимической сушкой. Формировались более крупные пористые частицы с развитой внутренней структурой, таким образом, что после криохимической сушки золя удельная поверхность порошка становилась больше. По данным низкотемпературной адсорбции азота снижение рН приводило также к уменьшению среднего диаметра пор порошка. При пониженном значении рН менялся тип изотермы адсорбции-десорбции и петли гистерезиса. Средние диаметры пор были в пределах от 3,0 до 7,1 нм.

Наименьшее значение среднего диаметра пор порошков, полученных сушкой золей кремнезема, имевших рН=4-5, было около 3 нм. Наибольшее значение среднего диаметра пор – 9,6 нм было достигнуто при сушке золя, имевшего рН=9,0-9,2.

Порошок, который вводили как нанодобавку в цементные образцы, имел удельную поверхность $S_{\text{ВЕТ}} = 156 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор $d_p = 7 \text{ нм}$, суммарный объем пор $V_p = 0,298 \text{ см}^3/\text{г}$.

Исследуемые образцы, имевшие форму балочек с размерами 40x40x160 мм, готовили из раствора, содержащего цемент и песок с массовым отношением 1:3 и водоцементным отношением 0,4 (ГОСТ 310.4-81). Использовали портландцемент марки 500ДО. Исходный цемент представляет собой тонкодисперсный порошок с удельной поверхностью 2250 см²/г и преобладающим размером частиц в диапазоне от 5 до 50 мкм: 90 % частиц порошка имеют размер

частиц менее 35 мкм, и 14 % частиц менее 5 мкм. Порошок кремнезема вводили в водную фазу перед смешением с цементом и песком и добивались однородного распределения частиц порошка в объеме жидкости с помощью ультразвуковой обработки. Формировали цементно-песчаную смесь, перемешивая цемент и песок. Воду приливали к цементно-песчаной смеси, давали воде впитаться, и перемешивали, приготавливая цементный раствор. Цементным раствором заполняли гнезда стандартной формы, которые устанавливали на вибрационном столе и вибрировали. После изготовления образцы (балочки) расформовывали и хранили в ваннах с водой до достижения определенного возраста. Испытания образцов на прочность при сжатии проводили в 3-х, 7-ми и 28-и дневном возрасте. Балочки предварительно испытывали на прочность при изгибе, сразу после этого образующиеся половинки балочек испытывали на прочность при сжатии. Эксперименты показали, что добавление нанодисперсного кремнезема в количестве порядка тысячных массового процента по отношению к цементу приводит к значительному повышению прочности цементных образцов при сжатии: до 30-40 % (табл. 5.1; в скобках в табл. 5.1 указаны соответствующие значения приращения прочности по сравнению с контрольными образцами без нанодобавки в том же возрасте (%)) [15, 19].

Плотность твердых цементных образцов, как правило, менялась также, как и прочность при сжатии: увеличивалась с увеличением прочности. Исключение составляет образец с добавкой 0,04 масс.%. Прочность при сжатии при такой массовой добавке увеличивалась, а плотность уменьшалась: 0 масс. % – $\rho = 1970 \text{ кг/м}^3$; 0,0075 масс. % – $\rho = 2000 \text{ кг/м}^3$; 0,04 масс. % – $\rho = 1920 \text{ кг/м}^3$; 0,18 масс. % – $\rho = 1990 \text{ кг/м}^3$ [15].

Ввод наночастиц кремнезема способствовал не только увеличению конечной прочности при сжатии. Увеличивалась скорость набора прочности образцами с нанодобавками (табл. 5.1) [15,19].

Таблица 5.1 – Результаты определения прочности на сжатие (МПа) цементных образцов

Возраст образца, сут	Количество добавленного нанодисперсного кремнезема, масс. % по отношению к цементу			
	0	0,0075	0,04	0,18
3	21,5	32,7 (+52,1%)	27,5 (+27,9%)	35,6 (+65,6%)
7	30,8	46,6 (+51,3%)	43,8 (+42,2%)	47,8 (+55,2%)
28	42,7	59,1 (+38,4%)	50,4 (+18,0%)	59,0 (+38,1%)

Таблица 5.2 – Процент набора прочности цементными образцами (по отношению к 28-дневному возрасту)

Возраст образца, сут	Количество добавленного нанодисперсного кремнезема, масс. % по отношению к цементу			
	0	0,0075	0,04	0,18
3	50,3	55,3	54,5	60,3
7	72,1	78,8	86,9	81,0
28	100,0	100,0	100,0	100,0

5.3 Результаты испытаний золя SiO_2 в бетонах: отдельно и в паре с суперпластификатором

Золь SiO_2 был испытан в качестве нанодобавки в бетонах отдельно и в паре с суперпластификатором. Твердые образцы бетона готовили по ускоренной технологии. После изготовления образцов формы помещались в камеру твердения с изменяемыми параметрами температуры и влажности. Режим твердения экспериментальных образцов проходил по следующей схеме:

– линейный подъем температуры от 23°C до 50°C при относительной влажности 95% – 120 мин.

– изотермический прогрев образцов при температуре при температуре 50°C при относительной влажности 95% – 480 мин.

– остывание образцов от 50°C до 20°C по линейной временной зависимости при относительной влажности 95% – 120 мин.

– выдержка образцов при температуре 20°C и относительной влажности воздуха 50% – 24 часа.

Результаты испытаний образцов с добавлением золя SiO_2 показали приращение прочности бетона при сжатии: при дозе SiO_2 0,01 мас. % по цементу приращение прочности при сжатии составило – + 14,76 %, при дозе SiO_2 0,1 мас. % по цементу – +21,86 % [16]. Испытания бетона на прочность при сжатии с вводом больших количеств нанодобавки золя SiO_2 выполнены в паре с суперпластификатором “Реламикс Т2”. Для приготовления бетона использовали цемент, выпущенный “Новогуровским цементным заводом”. Контрольный образец без добавки нанокремнезема и суперпластификатора был испытан при водоцементном отношении $\text{В/Ц}=0,5$. Образец бетона с добавкой суперпластификатора (без нанокремнезема) был испытан при $\text{В/Ц}=0,4$ и показал приращение прочности при сжатии + 7,6 %. Образец бетона с добавками нанокремнезема при дозе 0,3 мас. % по цементу и при дозе суперпластификатора 0,8 мас. % по цементу был испытан при $\text{В/Ц}=0,4$, и показал приращение прочности при сжатии по сравнению с контрольным образцом на 72 % (рис. 5.1) [16].

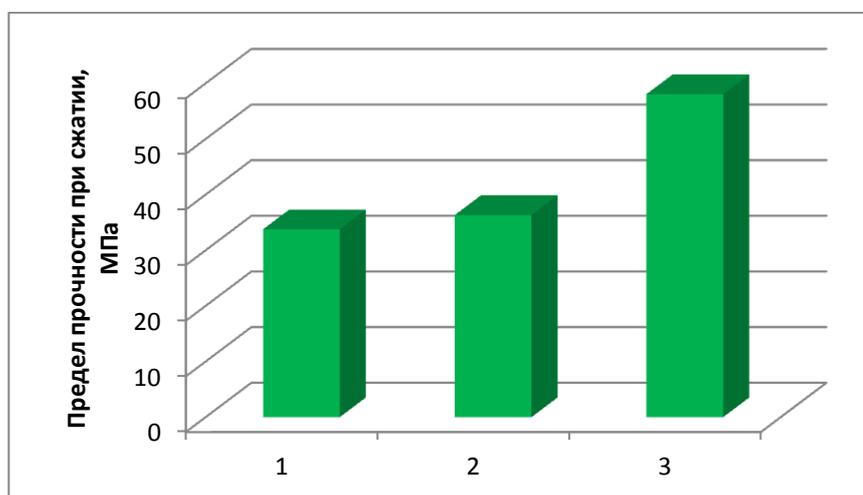


Рис. 5.1 – Результаты испытания бетона на прочность при сжатии с вводом нанокремнезема и суперпластификатора “Реламикс”: 1 образец – контрольный (без добавок); 2 образец – с добавкой “Реламикса” 0,8 % по цементу; 3 образец – с добавкой нанокремнезема 0,3 % по цементу и с добавкой “Реламикса” 0,8 % по цементу

Испытания комбинированной добавки нанокремнезем в паре с суперпластификатором “Реламикс Т2” были продолжены с повышением дозы суперпластификатора до 1,0 мас. % по цементу при различных значениях В/Ц от 0,5 до 0,38 - (табл. 5.3, рис. 5.2).

Таблица 5.3 – Результаты испытаний бетона на прочность при сжатии с вводом нанокремнезема и суперпластификатора “Реламикс Т2”

Составы	Плотность бетона, ρ_b , кг/м ³	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Характеристики однородности бетона по прочности	
				Среднеквадратичное отклонение прочности бетона, МПа	Коэф. вариации прочности бетона, %
Контрольный Новогуровский цемент В/Ц 0,5	2200	2,90	23,51	0,21	0,91
В/Ц 0,45 СП Реламикс 1,0% Золь ГВ 0,3%	2356	3,40	37,78	0,24	0,64
В/Ц 0,42 СП Реламикс 1,0% + золь ГВ 0,3%	2350	3,47	41,23	0,36	0,87
В/Ц 0,40 СП Реламикс 1,0% + золь ГВ 0,3%	2356	3,60	43,13	0,32	0,74
В/Ц 0,39 СП Реламикс 1,0% + золь ГВ 0,3%	2350	3,80	43,48	0,23	0,53
В/Ц 0,38 СП Реламикс 1,0% + золь ГВ 0,3%	2330	3,40	40,41	3,24	8,02

При снижении В/Ц от 0,5 до 0,39 прочность бетона при сжатии возросла почти на 85 %, прочность при изгибе – на 31 %, плотность бетона возросла на

7 %. При $V/C = 0,38$ и указанных дозах нанокремнезема и суперпластификатора замес имел повышенную вязкость, плохо поддавался укладке в гнезда форм, и наблюдалось снижение приращений прочности при сжатии до 71,8 %, прочности при изгибе – до 17,2 %. В целом результаты показали закономерное снижение прочности при сжатии и при изгибе с увеличением V/C (рис. 5.2 а, б). Особенно удачно поддается аппроксимации полиномиальной зависимостью второй степени по (V/C) прочность при сжатии C , судя по совпадению кривой $C(V/C)$ и линии тренда, выражающейся квадратичным уравнением со следующими коэффициентами (рис. 5.2 а):

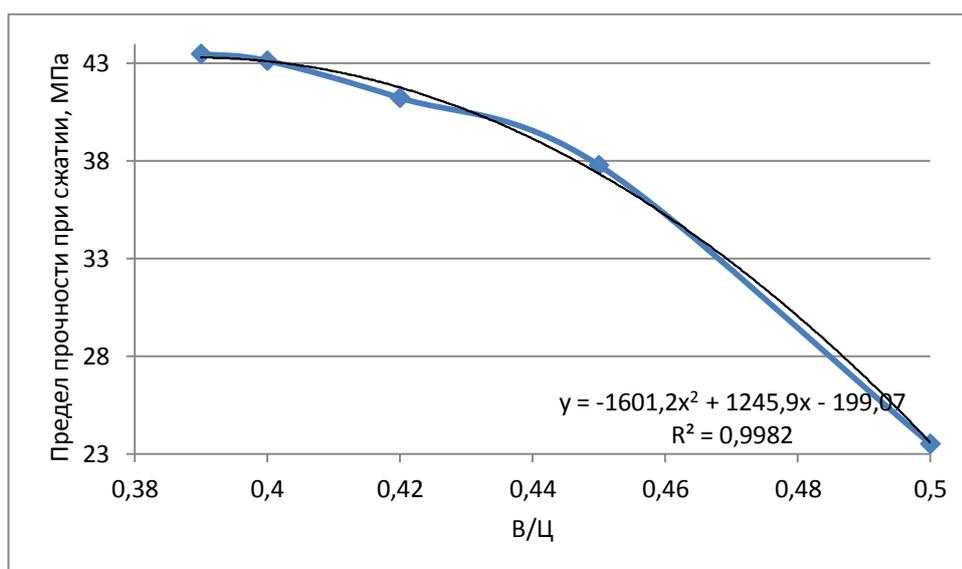
$$C(V/C) = -1601 \cdot (V/C)^2 + 1245 \cdot (V/C) - 199,0 (R^2 = 0,998) \quad (5.1)$$

Прочность при изгибе F аппроксимируется аналогичной зависимостью (рис. 5.2 б):

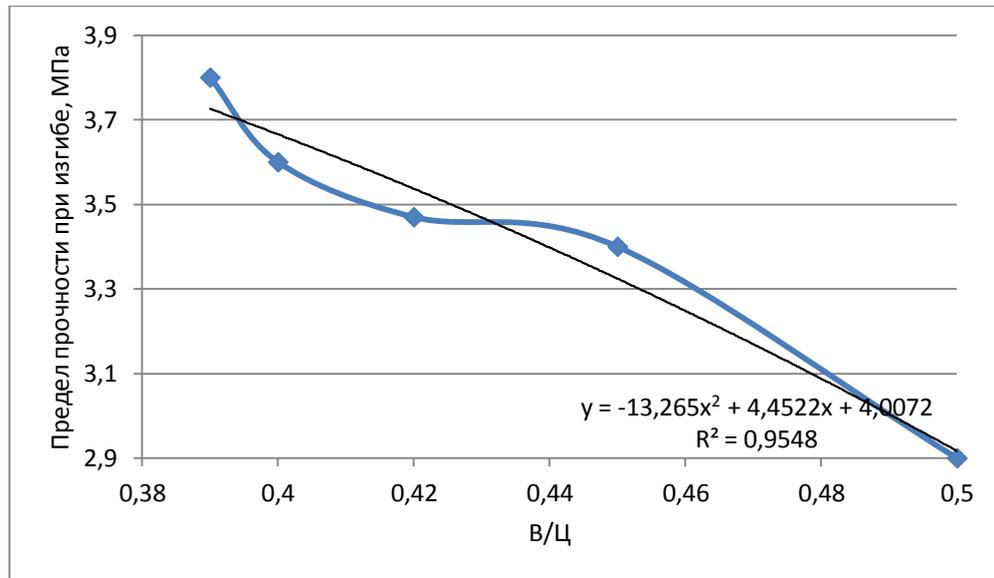
$$F(V/C) = -13,26 \cdot (V/C)^2 + 4,452 \cdot (V/C) + 4,007 (R^2 = 0,950) \quad (5.2)$$

Между прочностью при изгибе F и при сжатии C есть корреляция, которую в первом приближении можно аппроксимировать также полиномиальной зависимостью (рис. 5.2 в):

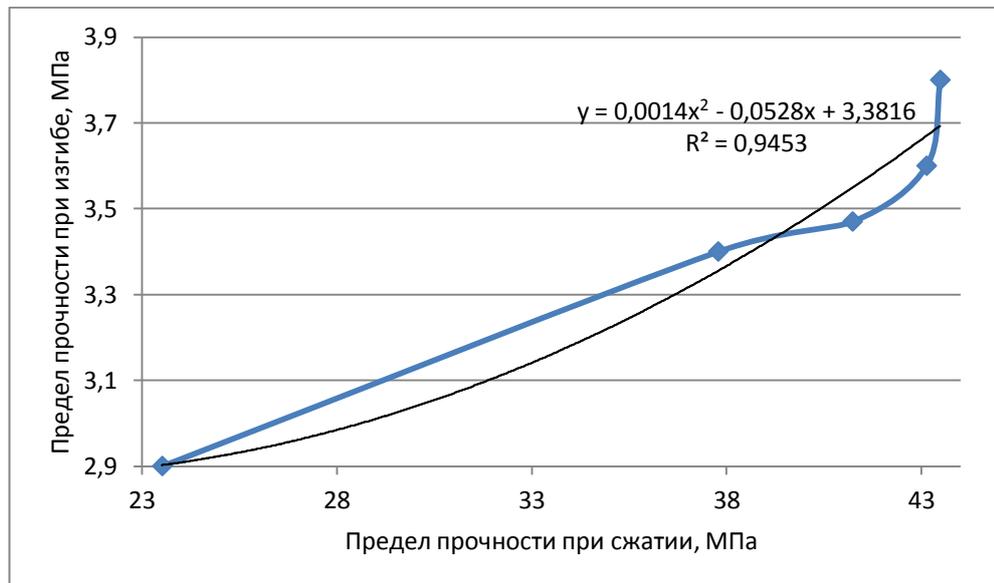
$$F(C) = 0,001 \cdot C^2 - 0,052 \cdot C + 3,381 (R^2 = 0,945) \quad (5.3)$$



а)



б)



в)

Рис. 5.2 – Результаты испытаний бетона на прочность при сжатии с вводом нанокремнезема и суперпластификатора “Реламикс Т2” при различных значениях В/Ц. Доза нанокремнезема 0,3 % по цементу, доза суперпластификатора “Реламикс” 1,0 % по цементу: а) зависимость прочности бетона при сжатии от В/Ц; б) зависимость прочности бетона при изгибе от В/Ц; в) зависимость прочности при изгибе от прочности при сжатии при соответствующих значениях В/Ц [16]

5.4 Применение добавки золя кремнезема в сочетании с суперпластификатором для повышения прочности тяжелого бетона

Получение золя кремнезема. Из сепараторов геотермальной электрической станции (ГеоЭС) водную среду, содержащую ортокремниевую кислоту (H_4SiO_4) с концентрацией 600-800 мг/дм³, направляли в железобетонный резервуар (охладитель), где при 63°C проводили поликонденсацию H_4SiO_4 с образованием частиц кремнезема (SiO_2). После охладителя сепарат подавали в баромембранную установку (БМУ) для концентрирования и получения стабильного водного золя кремнезема. Характеристики исходного сепарата: солесодержание - 702 мг/дм³, pH = 9,73, содержание SiO_2 $C_t = 716$ мг/дм³, концентрация растворенной кремнекислоты – $C_s = 160$ мг/дм³. Перепад давления на мембранном слое - 0,14 МПа, расход проходящего через установку раствора – 1,2 м³/ч. На первой стадии концентрирования получался золь кремнезема плотностью 1015-1022 г/дм³ и с содержанием SiO_2 $C_t = 28-40$ г/дм³. На второй стадии плотность золя составила 1070 г/дм³ с содержанием SiO_2 $C_t = 115$ г/дм³. Выполнен ряд экспериментов по применению золя кремнезема в тяжелых бетонах на равноподвижных смесях с обеспечением одинакового водоцементного отношения В/Ц.

Материалы, применяемые для изготовления бетона:

Золь кремнезема имел характеристики: pH=9,1, $\rho=1072$ г/дм³, $\text{SiO}_2 = 115$ г/дм³.

В качестве вяжущего применялся портландцемент (ПЦ) южно-корейского производства класса 42,5 R, соответствующего стандартам России для обычных портландцементов. По ГОСТ 31108-2003 классифицируется как тип ЦЕМ-I на основе клинкера с содержанием $C_3S = 55-58\%$, $C_3A = 8,2-8,5\%$ и обычными химико-минералогическими показателями качества клинкера в этом ПЦ (коэффициент насыщения известью $KH=90-91\%$, глиноземный модуль $p = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,7$, силикатный модуль $n = (\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2^{\text{своб}})/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 2,3$). Физико-механические характеристики (марка, остаток на сите № 008, сроки схватывания, предел прочности при сжатии) находятся в пределах требований

стандарта к быстротвердеющему портландцементу марки ПЦ 500-Д0 (класс 42,5Б).

В качестве заполнителей использовался щебень диоритовый фракции от 5 до 20 мм по ГОСТ 8267 (насыпная плотность 1300 кг/м³, истинная плотность 2,73 г/см³) и песок кварц-полевошпатовый по ГОСТ 8736 (M_{кр} = 3,4 и M_{кр} = 2,9, истинная плотность 2,62 г/см³) в смеси со стандартным кварцевым монофракционным песком.

Добавка - суперпластификатор из серии высокоэффективных по водоредуцирующей способности поликарбоксилатов (ПКК) в виде водного раствора с плотностью 1082 г/дм³, содержанием сухого вещества 412 мг/г, вязкая бесцветная (с малозаметным желтоватым оттенком) мутная жидкость, легко распускающаяся в воде.

Методика исследований и оценка эффективности добавки. Эффективность действия добавки золя кремнезема определяли по прочности на бетонах с В/Ц= 0,61 - 0,71 с осадкой стандартного конуса (ОК) =12 - 19 см, содержанием SiO₂ = 2,0 % от массы цемента и добавки ПКК=2,2- 2,6% от массы цемента.

В таблице 5.4 приведены характеристики добавки золя кремнезема.

Таблица 5.4 – Характеристики золя

Внешний вид	Плотность ρ, г/дм ³	Массовая доля SiO ₂ , г/дм ³	pH	Вещественный состав	Химический состав, %	Массовая доля водного раствора, г/л
1	2	3	4	5	6	7
опалесцирующая жидкость	1072	115	9,1	аморфный кремнезем	SiO ₂ = 94 CaO=0,9 R ₂ O=0,13 Al ₂ O ₃ =0,5 ппп = 4,2	957

Испытания бетона проведены на стандартном составе по ГОСТ 30459-2003.

Расход материалов, кг/м³:

- цемент (ПЦ 550) – 345 ± 5 ;
- песок кварц-полевошпатовый - 400;
- песок стандартный кварцевый – 400;
- щебень фракции 5-20 мм – 1060.

Дозировку золя для содержания SiO_2 2,0 % по массе от цемента рассчитывали следующим образом с учетом того, что в замес объемом 10 л входит (кроме щебня и песка) цемент $\text{Ц} = 3500$ г, вода $\text{В} = 2250$ г.

Концентрация SiO_2 в золе (Кз) = 115 г/дм^3 . Формула расчета дозировки золя:

$$\text{Объем Золя} - V_z = [\text{Ц} \times \text{SiO}_2 / 100] / \text{Кз}, \quad (5.4)$$

где Ц – расход цемента, г;

SiO_2 – задаваемая концентрация кремнезема, %;

Кз – содержание SiO_2 в золе, г/ дм^3 .

Объем золя в расчете на объем замеса 10 л : $V_z = [3500 \times 2 / 100] / 115 = 0,6086 \text{ дм}^3 = 608,6 \text{ мл}$.

Такой объем Золя содержит $[0,609 \text{ дм}^3 \times 115 \text{ г/дм}^3] = 70,0 \text{ г SiO}_2$.

Равноподвижность бетонных смесей обеспечивали с помощью соответствующей дозировки поликарбоксилата (ПКК).

Определение технологических и строительно-технических показателей качества смесей и бетона производилось по методикам следующих стандартов:

- подвижность, плотность бетонной смеси ГОСТ 10181;
- плотность бетона ГОСТ 12730.0;
- прочность бетона при сжатии в возрасте 1 сут., 2 сут. и 28 сут. нормального хранения (НХ) и после тепловлажностной обработки (ТВО) ГОСТ 10180.

Критерии эффективности рассчитывали по формуле 2 ГОСТ 30459-2003:

$$\Delta R_t = [(R_t^{\text{осн}} - R_t^{\text{контр.}}) / R_t^{\text{контр.}}] \times 100, \% \quad (5.5)$$

где $R_t^{\text{осн}}$ - прочность бетона основного состава в эквивалентном возрасте, МПа;

$R_t^{\text{контр}}$ - прочность бетона контрольного состава в эквивалентном возрасте, МПа.

Результаты испытаний бетонов с добавкой золя кремнезема в сочетании в суперпластификатором на основе поликарбоксилатов представлены в (табл. 5.6) и на (рис. 5.3).

Таблица 5.6 – Результаты испытаний бетонов с добавкой золя кремнезема. Составы №66 и №69 – контрольные, в скобках – критерии эффективности

Серия	№ состава	SiO ₂ , % от Ц	SVC 5New, %		В/Ц	ОК, см	Плотность смеси, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа				«Ранняя» прочность, % (R ₁ /R ₂₈)	
			от Ц	от SiO ₂				1 сутки	2 суток	28 суток	ТВО	норм. хран.	пар
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	66	-	-	-	0,643	13	2345	6,8	12,0	26,6	-	26	-
	67	2	2,33	1,165	0,715	10	2322	12,7 (+86%)	19,8 (+65%)	33,6 (+26%)	-	38	-
	68	2	2,58	1,29	0,643	18-20	2320	15,5 (+128%)	-	36,4 (+37%)	-	43	-
2	69	-	-	-	0,62	16	2322	10,1	-	28,5	19,7	35	69
	70	2	2,23	1,11	0,61	18	2335	19,2 (+90%)	-	39,9 (+40%)	26,6 (+35%)	48	67

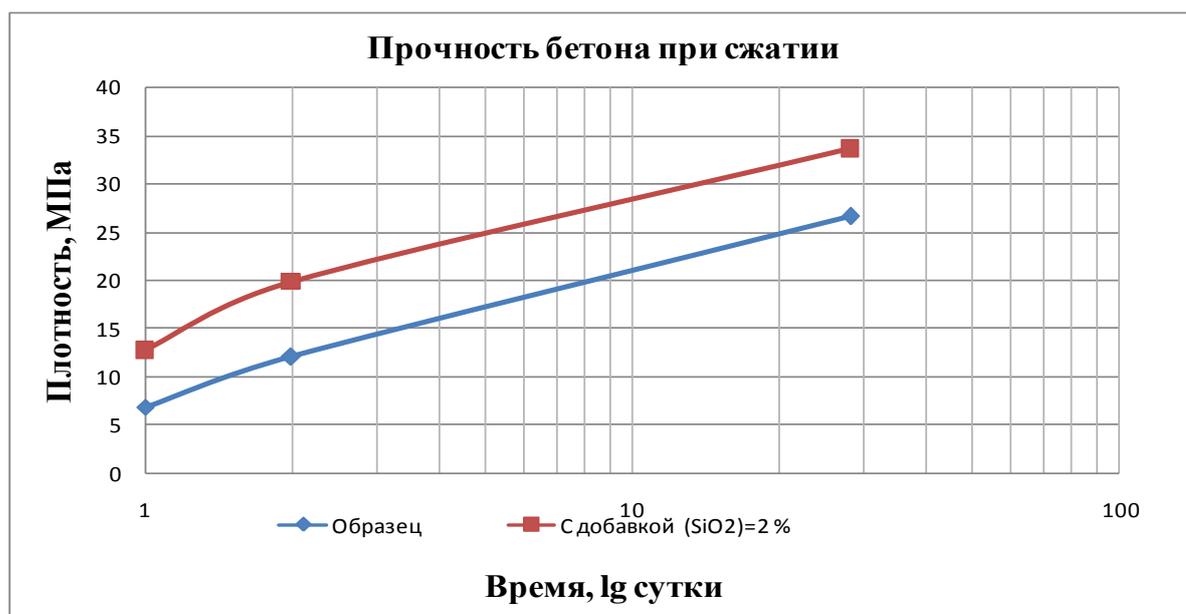


Рис. 5.3 – Прочность бетона при сжатии. (В/Ц= 0,715 (с добавкой SiO₂ = 2,0 масс. %), В/Ц=0,643 (без добавки) [18]

Несмотря на большее значение В/Ц в составе с добавкой золя $\text{SiO}_2 = 2,0 \%$ прочность бетона существенно выше, чем у контрольного с меньшим В/Ц.

Из (табл. 5.6) видно, что:

1. Добавка Золя Геосил в сочетании с суперпластифицирующей добавкой ПКК существенно повышает прочность бетона во все периоды и режимы твердения (НХ и ТВО).

Отмечено, что эффективность добавки по прочности к периоду твердения 28 суток составила 37-40% (по сравнению с бездобавочными составами), тогда как в начальные периоды твердения (1 сутки) этот показатель достигает 90 - 128 %.

Это можно связать с предположительно очень высокой пуццоланической активностью золя нанокремнезема в цементном материале, вероятно, в разы превышающей этот показатель для микрокремнезема [72].

2. Повышенные значения «ранней» прочности бетона R_1/R_{28} (нормальное твердение) также свидетельствует об упрочняющем действии золя.

3. Прочность после тепловлажностной обработки (ТВО) согласуется с данными ДальНИИС [71], хотя золь в этих экспериментах не проявил ожидаемую способность к термоактивации.

4. Значения плотности бетонных смесей согласуются с данными НИИЖБ [5] для подобных составов бетонов с осадкой конуса (ОК) более 8 см.

5. Прочность в период 28 суток для бездобавочных бетонов (№66 и №69) согласуется с законом В/Ц для бетонов нормального твердения и после пропаривания [70]. При этом, прочность бетона у состава с добавкой золя $\text{SiO}_2 = 2,0\%$ (№67) существенно выше, чем у контрольного с меньшим В/Ц (№66).

6. Достигнутые показатели критериев эффективности в 2 - 3 раза превосходят максимально требуемые значения этого показателя по стандарту ГОСТ 24211-2008 для всех режимов испытаний (1 сутки, 28 суток нормального твердения и 1 сутки после тепловлажностной обработки) [18].

Выводы:

1. Наночастицы SiO_2 , выделенные из природных гидротермальных растворов по разработанной технологической схеме, существенно влияют на свойства системы цемент-песок-вода. Ввод наночастиц SiO_2 , в виде порошка с размерами агрегатов частиц 10-100 нм, средними диаметрами пор 3-10 нм, удельной площадью поверхности 100-400 $\text{м}^2/\text{г}$, дзета-потенциалом поверхности частиц (-32,4 -:- -42,5) мВ в систему цемент-песок-вода приводит к повышению прочности при сжатии твердых образцов при массовом проценте нанодобавки, начиная со значений порядка тысячных долей процента по отношению к цементу. Зависимость повышения прочности от массового процента нанодобавки носит немонотонный характер, имеет максимумы и минимумы.

2. Скорость набора прочности при сжатии повышается при вводе нанодобавки: образцы, содержащие нанодобавку, набирают прочность быстрее, чем контрольные образцы без нанодобавок.

3. Плотность твердых цементных образцов меняется в зависимости от массового процента нанодисперсного кремнезема немонотонным образом, в основном следуя за кривой повышения прочности при сжатии. При определенных массовых процентах нанодобавки плотность повышается, либо понижается по сравнению с контрольными образцами без добавки.

4. Полученные результаты могут быть использованы в строительных технологиях для структурирования цементных материалов и улучшения их характеристик, таких как прочность, плотность, водонепроницаемость, морозостойкость.

5. Добавка золя кремнезема при дозировке 2% по SiO_2 от массы цемента в сочетании с суперпластифицирующей добавкой на основе поликарбоксилатов для бетонов с осадкой конуса ОК = 10 - 18 см (В/Ц= 0,61 — 0,71) по критериям эффективности соответствует показателям ГОСТ 24211-2008 двум основным классам:

– ускоритель твердения;

– повышающая прочность.

Полученные высокие значения критериев эффективности в период 1 сут. (нормальное хранение и ТВО) позволяет использовать такую добавку для получения бетонов с немедленной распалубкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Технологические процессы получения золей кремнезема на основе гидротермальных растворов включают их охлаждение, нуклеацию и поликонденсацию ортокремниевой кислоты, мембранное концентрирование с применением ультрафильтрации и криохимическую вакуумную сублимацию.

2. Показана возможность получения на основе гидротермальных растворов стабильных водных золей SiO_2 применением ультрафильтрационного мембранного концентрирования. Ультрафильтрационное мембранное концентрирование рационально осуществлять в три стадии при температурах 20-60 °С. На 1-ой стадии мембранного концентрирования содержание SiO_2 в золе повышают от 0,05 до 0,3-0,4 масс. % (от 0,5 до 3-4 г/л). На 2-ой стадии содержание SiO_2 в золе доводят до 10 масс. % (около 100 г/л). После 3-ей стадии концентрирования содержание SiO_2 в золе достигает 20-30 масс. % и выше (около 200-300 г/л). Полученные образцы золей характеризуются определенной зависимостью плотности от содержания SiO_2 (вплоть до 62,5 масс. %), средними размерами частиц SiO_2 в диапазоне от 10 до 100 нм, электрокинетическим потенциалом поверхности частиц (-32,4 ... -42,5) мВ, определенной вязкостью, концентрацией примесных ионов, электропроводностью и др.

3. Для получения нанопорошков кремнезема из гидротермальных золей разработаны процессы криохимического вакуумного сублимирования золей кремнезема, включая диспергирование золя, криогранулирование капель золя в жидком азоте, вакуумный и температурный режимы на стадии сублимации. Размеры криогранул были в пределах 30-100 мкм. Диапазон давлений в вакуумном сублиматоре составлял $(2,0-5,0) \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст., диапазон температур - от -50 до +25,0 °С.

4. Разработанный технологический режим криохимической вакуумной сублимации, позволяет получать нанопорошки, имеющие: удельную площадь поверхности до 500 м²/г, объем пор – до 0,25 см³/г, при среднем диаметре пор порошка от 2 до 15 нм (мезопоры). Методом электронной микроскопии и

МУРР установлено, что средние размеры частиц находятся в пределах от 10 до 100 нм. Плотность силанольных групп – до $4,9 \text{ нм}^{-2}$, остаточная влажность – 0,2 масс. %. Данные электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния дополняют также результаты измерений на диффузионном аэрозольном спектрометре.

5. Обоснована возможность использования нанокремнезема, в сочетании с суперпластификатором, как добавки в бетоны. Доказано, что нанокремнезем, полученный по предложенной технологии обеспечивает: 1) повышения прочности бетона при сжатии в проектном возрасте; 2) ускорение твердения бетона;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ “Академкнига” 2004. 208 с.
2. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ “Академкнига”. 2006. 286 с.
3. Айлер Р. Химия кремнезема. М: Мир 1982. Ч. 1, 2. 1127 с.
4. Стайлз Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика М.: "Химия". 1991. 240 с.
5. Потапов В.В., Зеленков В.Н., Горбач В.А., Кашпура В.Н., Мин Г.М. Извлечение коллоидного кремнезема из гидротермальных растворов мембранными методами - М.: РАЕН, 2006. - 228 с.
6. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология: Учеб. Пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 325 с.
7. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М: Мир. 1984. 306 С.
8. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. Москва: Мир. 1991. Часть 1. 582 с.
9. Руководство по эксплуатации УВС-2Л. Москва. 2012. – 150 с.
10. Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалумов Б. З., Логинов А. Ф., Дьякова В. В. Получение золь поликремниевых кислот гидролизом тетраэтоксисилана. В сборнике: Получение и применение гидрозоль кремнезема. Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. Вып. 107. М.: изд-во МХТИ им. Менделеева Д.И. 1979. С. 38-41.
11. Липкинд Б.А., Дрожженников С.В., Бурылов В.А., Тезиков И.И. Производство золя кремневой кислоты электродиализным методом. В сборнике: Получение и применение гидрозоль кремнезема. Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. Вып. 107. М.: изд-во МХТИ им. Менделеева Д.И. 1979. С. 26-31.

12. Фролов Ю.Г., Гродский А.С., Клещевникова С.И., Пашенко Л.А., Растегина Л.Л. Получение гидрозолей диоксидов кремния и циркония методом ионного обмена, совмещенного с электродиализом. В сборнике: Получение и применение гидрозолей кремнезема. Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. Вып. 107. М.: изд-во МХТИ им. Менделеева Д.И. 1979. С. 31-38.
13. Потапов В.В., Горев Д.С., Горева Т.С. Характеристики нанопорошков диоксида кремния, полученных криохимической вакуумной сублимацией водных золь // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 11 (часть 5). – стр. 890-898.
14. Потапов В.В., Горев Д.С., Горева Т.С. Получение золя диоксида кремния мембранным концентрированием водных растворов // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – №11 (часть 6). – С.1233-1239.
15. Горев Д.С., Потапов В.В., Горева Т.С., Кашутин А.Н., Шалаев К.С. Применение нанодобавки кремнезема для повышения прочности при сжатии строительного раствора М200 // *Журнал "Фундаментальные исследования"* № 8 (часть 2). – 2013. С. 275-280.
16. Потапов В.В., Горев Д.С., Туманов А.В., Кашутин А.Н., Горева Т.С. Получение комплексной добавки для повышения прочности бетона на основе нанодисперсного диоксида кремния гидротермальных растворов // *Фундаментальные исследования*. – 2012. № 9 (часть 2). – С. 404-409.
17. Lev V. Kim, Vadim V. Potapov, Alexander N. Kashutin, Vladimir A. Gorbach, Kiril S. Shalaev, Denis S. Gorev. Increasing of concrete strength using nanosilica extracted from the hydrothermal solutions // *Proceedings of the Twenty-third (2013) International Offshore and Polar Engineering Conference, Anchorage, Alaska, USA, June 30-July 5, 2013, ISOPE*, P. 148-152.
18. Потапов В., Кашутин А., Сердан А., Шалаев К., Горев Д. Нанокремнезем: повышение прочности бетонов // *«Наноиндустрия»* № 3. - 2013 г. – С. 40-49.
19. Потапов В.В., Ефименко Ю.В., Михайлова Н.Н., Кашутин А.Н., Горев Д.С. Применение нанокремнезема для повышения прочности бетона // *Наноиндустрия*. - 2014. - № 7. - С. 64-68.

20. Горев Д.С., Горева Т.С., Потапов В.В., Шалаев К.С. Получение нанодисперсного диоксида кремния из гидротермальных растворов с применением мембран и криохимической вакуумной сублимации. // Современные проблемы науки и образования. – 2012. - №4.
21. Горев Д. С., Потапов В.В. Синтез и анализ нанопорошков диоксида кремния из гидротермальных растворов. // 2 Всероссийская научная Интернет – конференция с международным участием (Казань, 6 мая 2014 г.). Сборник трудов конференции "Нанотехнология в теории и практике". Сервис виртуальных конференций Raх Grid; сост. Синяев Д. Н. - Казань: ИП Синяев Д. Н. , 2014. – С. 51-57.
22. Горев Д.С., Потапов В.В., Шалаев К.С. Получение нанопорошка диоксида кремния на основе гидротермального раствора криохимической вакуумной сублимацией // Вестник КРАУНЦ. Серия «Физико – математические науки» № 1 (6). 2013 г. С. 56-66.
23. Потапов В.В., Горев Д.С. Производство нанодисперсных порошков кремнезема с применением мембран и криохимической вакуумной сублимации// Вестник КРАУНЦ. Серия «Физико – математические науки» №1 (6) 2012 г. С. 51-60.
24. Потапов В.В., Кашутин А.Н., Остриков А.В., Шалаев К.С., Горев Д.С. Применение жидких нанодобавок SiO₂ для улучшения характеристик бордюрных изделий // Вестник Камчатского государственного технического университета. – 2014.- №27.- С.17-25.
25. Hurtado R., Mercado S. and Gamino H. Brine treatment test for reinjection on Cerro Prieto geothermal field. Geothermics. 1989. vol.18. №1/2. pp.145-152.
26. Axtmann R.C., Grant-Taylor D. Desilication of geothermal waste waters in fluidized beds. Geothermics. 1986. V. 15. № 2. pp. 185-191.
27. Brown K.L., Bacon L.G. Manufacture of silica sols from separated geothermal water. Proceedings World Geothermal Congress 2000. Kyushu-Tohoku. Japan. 2000. pp. 533-537.
28. Дворов И.М. Геотермальная энергетика. М.: Наука. 1976. 157 с.

29. Barroca G.B. Comparative study of flocculants on the sedimentation rate of silica for Wairakei and Brodlands geothermal waste water. 17th annual PNOC-EDC geothermal conference. Makati City. Philippines. 1996. pp. 77-92.
30. Truesdell A.H., Thompson J.M., Coplen T.B., Nehring N.L., Janik C.J. The origin of the Cerro Prieto geothermal brine. *Geothermics*. 1981. v. 10. № 1. pp. 225-238.
31. Weres P., Tsao L. The chemistry of silica in Cerro Prieto brines. *Geothermics*. 1981. v.10. № ¾. pp. 255-276.
32. Rothbaum H.P., Anderton B.H. Removal of silica and arsenic from geothermal discharge waters by precipitation of useful calcium silicates. United Nations 2nd Symposium on the development and use of geothermal resources. San Francisco. Proceedings 2. 1975. pp. 1417-1425.
33. Кашпура В.Н., Потапов В.В. Способ электрохимической обработки гидротермального теплоносителя. Патент РФ, № 2185334, 2000.
34. Потапов В.В. Электрохимическая обработка гидротермального теплоносителя перед обратной закачкой. *Теплоэнергетика*. 2000. №1. с. 33-38.
35. Потапов В.В. Моделирование процесса электрохимической электрокоагуляции в гидротермальном растворе. Международная научная конференция “Математические методы в технике и технологиях” ММТТ-14. Смоленск, 2001, сборник трудов секция 3, том 3, с.76-80.
36. Potapov V.V. Results of the electrochemical treatment of hydrothermal separate at the Mutnovskoe hydrothermal field (Kamchatka, Russia). Proceedings of the 26th Stanford Workshop on Geothermal reservoir engineering. Stanford. USA. 2001. pp. 476-483.
37. Потапов В.В., Сердан А.А. Осаждение кремнезема из гидротермального теплоносителя электрокоагуляцией. *Химическая технология*. 2002. № 9. С. 2-9.
38. Потапов В.В., Гусева О.В. Использование кремнезема, осажденного из гидротермального раствора, для газовой хроматографии. Всероссийский симпозиум “Хроматография и хроматографические приборы”. Сборник тезисов докладов. Москва: изд-во ИФХ РАН. 2004. с. 147.

39. Потапов В.В., Гусева О.В. Способ использования кремнезема, осажденного из гидротермального теплоносителя, как сорбента для газовой хроматографии. Патент РФ № 2259558. 2004 г.
40. Harris, T. "The outlook for HDS and EDS grades of precipitated silicas in the North American and West European tire markets" presented at Functional Tire Fillers. 2001. 224 p.
41. Smart M. Silicates and Silicas. Chemical Economics Handbook Marketing Research Report 766 - 4000 A. 2001. 126 p.
42. Flerke, O.W. and etc. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany Wiley-VCH Verlag GmbH. 8087. 2001. 193 p.
43. Bourcier, W., McCutcheon, M., Leif, R. and C. Bruton. Silica extraction from high salinity brines. Federal Geothermal Research Program Update – Fiscal Year 1999. U.S. Department of Energy. 2000. 68 p.
44. Bacon L.G., Brown K.L, Mroczek E.K. Manufacture and recovery of monodisperse silica sols from geothermal brine. WO Patent, 9741954, 1997.
45. Hurtado R., Mercado S. and Gamino H. Brine treatment test for reinjection on Cerro Prieto geothermal field. Geothermics. 1989. vol.18. №1/2. pp.145-152.
46. Whitescarver O.D., Kwan J.T., Chan M.K., Hoyer D.P. Process for using sludge from geothermal brine to make concrete and concrete composition. US Patent, 4900360. 1990.
47. Harper R.T., Johnston J.H., Wiseman N. Controlled precipitation of amorphous silica from geothermal fluids or other aqueous media containing silicic acid. US Patent, 5595717. 1997.
48. Harper R.T., Johnston J.H., Wiseman N. Controlled precipitation of amorphous silica from geothermal fluid or aqueous media having a silicic acid concentration. US Patent, 5200165. 1993.
49. Harper R.T., Johnston J.H., Wiseman N. The controlled precipitation and use of amorphous silica from geothermal fluid or aqueous media having a silicic acid concentration. EPO Patent, 396242. 1990.

50. Harper R.T., Johnston J.H., Wiseman N. The controlled precipitation and use of amorphous silica from geothermal fluid or aqueous media having a silicic acid concentration. NZ Patent, 228472. 1989.
51. Whitescarver O.D., Kwan J.T., Chan M.K., Hoyer D.P. Process for using sludge from geothermal brine to make concrete and concrete composition. US Patent, 4761182, 1988.
52. Whitescarver O.D., Kwan J.T., Chan M.K., Hoyer D.P. Process for using sludge from geothermal brine to make concrete and concrete composition. US Patent, 4900360. 1990.
53. Featherstone J.L. Process for removing silica from silica-rich geothermal brine. US Patent, 4765913. 1988.
54. Dubin L. Silica inhibition: prevention of silica deposition by addition of low molecular weight organic compounds. US Patent, 4532047. 1985.
55. Gallup D.L. Use of reducing agents to control scale deposition from high temperature brine. US Patent, 5073270. 1991.
56. Gallup D.L. Inhibition of silica precipitation. US Patent, 5665242, 1997.
57. Junzo H. Process for production of silane. US Patent, 4704264, 1987.
58. Junzo H. Process for producing silicon carbide whisker. US Patent, 4605542. 1986.
59. Jamieson R.E. Simulation of the silica scaling process. Proc. 6th NZ Geothermal Workshop. 1984. pp. 135-140.
60. Jamieson R.E., Drew S., Gould T.A. Geothermal heat transfer- field tests at Broadlands. Proc. 4th NZ Geothermal Workshop. 1982. pp. 11-16.
61. 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. 71(3). pp. 533-559.
62. Stuart, J. United Nations 7th Symposium on the development and use of geothermal resources, San Francisco, Proceedings 7, September 2001. pp. 1217-1225.
63. Anderson J.S., Z. Phys. Chem. 1991. p.191
64. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Москва, «Наука». 1986. – 279 с.

65. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Часть 2 Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия. 1992. С. 328-370.
66. Zsigmondy A., Z. Anorg. Chem. 1991. p.356
67. Brunauer S., in "Surface Area Determination (eds. D.H. Everett and R.H. Ottewill)", p.63, Butterworths, London, 1970.
68. Горев Д.С., Потапов В.В. Свидетельство об отраслевой регистрации № 20393: «Технология получения нанопорошков диоксида кремния методом криохимической вакуумной сублимацией гидротермальных водных зольей» / М.: ИНИМ РАО, 2014 г.
69. Горев Д.С., Потапов В.В. Свидетельство об отраслевой регистрации № 20571: «Технология получения водных зольей кремнезема мембранным концентрированием гидротермальных растворов» / М.: ИНИМ РАО, 2014 г.
70. Рекомендации по подбору составов тяжелых и мелкозернистых бетонов (к ГОСТ 2700686) / Госстрой СССР, М.: ЦИТПГС СССР, 72 с.
71. Ефименко Ю.В. Об отпускной прочности бетона тепловлажностного твердения. - Вестник отделения строительных наук РААСН, № 10, Владивосток 2006, 275 с., с.129-133.
72. Ефименко Ю.В. и др. Структура и свойства мелкозернистого керамзитобетона в присутствии микрокремнезема. - Бетон и ж/б - пути развития. Научные труды, вторая всероссийская (международная) конференция по бетону и железобетону (5-9 сент. 2005 г.), т. 4, М: Дипак 2005, 728 с., с. 61-67.
73. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. – 672.
74. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
75. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Изд-во МИСИС. 2002. – 360 с.
76. Приборы и методы физического металловедения / Под ред. Ф. Вейнберга. М.: Мир, 1974. Т.1. – 432с
77. Characterization of nanophase materials / Ed. by Z.I. Wang, wienheim.: Wiley – VCH. 2000. – 406 p.

78. Rittner M.N. Market analysis of nanostructured materials // Proc. 4 Conf. "Fine, ultrafine and nano particles 2001", 14-17 oct, 2001. Chicago, USA. p.1-8.
79. Суслов А.А., Чижик С.А. Сканирующие зондовые микроскопы // Материалы, технологии, инструменты. 1997. Т.2, №3. С. 78-79.
80. Li G., Li L., Voerio – Goates J., Woodfield B.F. Grain – growth of rutile TiO_2 nanocrystals under hydrothermal conditions // J. Mater. Res. 2003. V. 18. №11. P. 2664-2669.
81. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Под ред. М. Рокою М.: Мир, 2002. – 295 с.
82. Рыжонков Д.И. Наноматериалы: учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.
83. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Учеб. пособие для высш. учеб. заведений. – М.: Издательский центр «Академия», 2005.
84. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000.
85. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнология. – М.: Физматлит, 2005.
86. Морохов И.Д., Трусов В.Н., Лаповок. Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. –
87. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико – химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006.
88. Липкинд Б.А., Дрожженников С.В., Бурылов В.А., Тезиков И.И. Производство золя кремневой кислоты электродиализным методом. В сборнике: Получение и применение гидрозолей кремнезема. Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. Вып. 107. М.: изд-во МХТИ им. Менделеева Д.И. 1979. С. 26-31.
89. Фролов Ю.Г., Гродский А.С., Клещевникова С.И., Пашенко Л.А., Растегина Л.Л. Получение гидрозолей диоксидов кремния и циркония методом ионного обмена, совмещенного с электродиализом. В сборнике: Получение и применение гидрозолей кремнезема. Труды Московского химико-технологического ин-

- ститута им. Д. И. Менделеева. Вып. 107. М.: изд-во МХТИ им. Менделеева Д.И. 1979. С. 31-38.
- 90.Бражников СМ., Генералов М.Б., доктора техн. наук, Трутнев Н.С., канд. техн. наук (МГУИЭ) Вакуум-сублимационный способ получения ультрадисперсных порошков неорганических солей. ХИМИЧЕСКОЕ И НЕФТЕГАЗОВОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ. 2004. № 12.
- 91.Войнар А.С. – Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека.- М.: 1960.
- 92.Воронков М.Г., Зелчан Г.И.Луковец Э.Я. Кремний и жизнь.- Рига: Зинатне, 1978, 588с.
- 93.Савинков В.И., Завойская О.А. Информационный ответ о результатах вегетационных опытов в рамках договора N 415 по изучению цеолитов Радденского месторождения и перспективах их использования в сельском хозяйстве. ДВИМС.- Хабаровск,1989.
- 94.Белицкий К.П., Векслер И.Г., Дьяков В.М. и др. – В кн.Тезисы докладов II Всесоюзной конференции. Биологически активные соединения элементов IVB группы.- Иркутск, 1977, с.153-158.
- 95.Суетина И.А., Ахобадзе В.В., Старостин В.И. и др. Цитотоксический эффект SiO₂ на некоторые биологические системы. - В кн.:Тезисы докладов III Всесоюзной конференции .Биологически активные соединения кремния, германия, олова и свинца.- Иркутск, 1980, с.117-118.
- 96.Матюшевский Л.А., Молчанова Е.Т., Ляшко Н.И. Токсикологическая оценка кремнийсодержащего препарата бентонита. - В кн.:Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции .Биологически активные соединения кремния, германия, олова и свинца.- Иркутск, 1990, с.65.
- 97.Воронков М.Г., Барышок В.П. // Силатраны в медицине и сельском хозяйстве. Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН, 2005.
- 98.James R.O., Healy Th.W. Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface. I. Co(II) Adsorption on SiO₂ and TiO₂ as Model Systems. J. Colloid and Interface Science. v. 40. 1972. No. 1. pp. 42-52.

99. James R.O., Healy Th.W. Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface. II. Charge Reversal of SiO_2 and TiO_2 Colloids by adsorbed Co(II) , La(III) , and Th(IV) as Model Systems. *J. Colloid and Interface Science*, v. 40. 1972. No. 1. pp. 53-64.
100. James R.O., Healy Th.W. Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface. III. A Thermodynamic Model of Adsorption. *J. Colloid and Interface Science*. v. 40. 1972. No. 1. pp. 65-81.
101. Dubin L. Silica inhibition: prevention of silica deposition by addition of low molecular weight organic compounds. US Patent, 4532047. 1985.
102. Gallup D.L. Use of reducing agents to control scale deposition from high temperature brine. US Patent, 5073270. 1991.
103. Gallup D.L. Inhibition of silica precipitation. US Patent, 5665242, 1997.