

УДК 661.183.4:541.18.047

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ И ОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

© 2019 г. В. В. Потапов<sup>1, \*</sup>, А. А. Сердан<sup>2, \*\*</sup>, И. А. Кашутина<sup>3, \*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН

683002 Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, 30, а/я 56

<sup>2</sup>Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

<sup>3</sup>Камчатский государственный университет им. В. Беринга

683032 Петропавловск-Камчатский, ул. Ленинградская, 4

\*e-mail: vadim\_p@inbox.ru

\*\*e-mail: cerdan@mail.ru

\*\*\*e-mail: k1i2a3@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.08.2017 г.

Выполнено численное моделирование процесса поликонденсации ортокремниевой кислоты (ОКК) и роста коллоидных частиц кремнезема  $\text{SiO}_2$  в гидротермальных растворах при различных физико-химических условиях: температура, pH, ионная сила и др. Получены расчетные зависимости концентрации ортокремниевой кислоты и значений средних радиусов частиц кремнезема от времени, построены графики распределения частиц по размерам. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными. Исследование имеет значение для выяснения роли коллоидного кремнезема в гидротермальном минералообразовании и для практического извлечения и применения кремнезема, а также синтеза минералов.

**Ключевые слова:** ортокремниевая кислота, кремнезем, скорость поликонденсации.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0203-03062019418-28>

### ВВЕДЕНИЕ

Известна проблема изучения роли коллоидов в земной коре, в том числе коллоидного кремнезема в гидротермальных растворах, условий их формирования, переноса и вклада в образование месторождений минералов [Чухров, 1955]. Коллоидный кремнезем играет роль стабилизатора коллоидов сульфидов металлов, коллоидов золота, других соединений в гидротермальных растворах, является основой для образования группы минералов – опалов (в т.ч. благородного опала), халцедонов, кварца, участвует в процессах сорбции катионов металлов и рудном минералообразовании. Вместе с коллоидными частицами кремнезема существенное влияние на гидротермальное минералообразование оказывает и растворенная форма – ортокремниевая кислота (ОКК). Скорость образования коллоидной фазы кремнезема в пересыщенном растворе, размеры коллоидных частиц, соотношение между концентрациями коллоидной фазы и растворенной ОКК, массоперенос и отложение частиц кремнезема и молекул ОКК в трещиновато-пористой среде пород в недрах гидротерм – фак-

торы, определяющие минеральный состав месторождения.

В настоящее время интенсивно развивается подход к изучению характеристик действующих гидротермальных систем, основанный на применении численных методов моделирования процессов теплопереноса и химических взаимодействий в этих системах, сопоставлении данных моделирования и комплексного изучения гидротермальных систем набором методов (рентгенофазовый анализ минералов пород, измерений температур, давлений, расходов теплоносителя и др.) [Kiryukhin et al., 2004; Кирюхин и др., 2013]. В частности, получил широкое распространение пакет программ типа TOUGHREACT, позволяющих моделировать процессы неизотермического многофазового транспорта химических компонентов гидротермального раствора в условиях различных месторождений, например, вулканических районов Японии и Камчатки.

Целью нашей работы было изучение кинетики образования коллоидных частиц кремнезема в пересыщенных водных средах, соот-

ветствующих химическому составу гидротерм различных гидротермальных месторождений, и, соответственно, расчет размеров образующихся частиц. Наше исследование продолжает предыдущие работы по изучению влияния температуры, pH, концентрации катионов и анионов и других характеристик гидротермального раствора на образование коллоидного кремнезема [Потапов и др., 2006, 2016].

**ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ  
НУКЛЕАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ**

Основными факторами, определяющими скорость нуклеации  $I_N$  кремниевой кислоты в водном растворе, являются пересыщение  $S_N = C_s/C_e$  и pH.

Скорость нуклеации кремниевой кислоты в водном растворе (яд/(кг·с)) описывается уравнением [Weres et al., 1980, 1981]:

$$I_N = Q_{LP} \cdot Z \cdot R_{MD} \cdot A_{cr} \cdot N_A \cdot M_{Si}^{-1} \cdot e^{-\Delta F_{cr}/k_B \cdot T}, \quad (1)$$

где  $Q_{LP}$  – фактор Лозе-Паунда,  $Q_{LP} = 3.34 \times 10^{25} \text{ кг}^{-1}$ ;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $M_{Si}$  – молярная масса  $\text{SiO}_2$ ;  $N_A$  – число Авогадро;  $T$  – абсолютная температура, К;  $A_{cr}$  – площадь поверхности критического ядра,  $\text{м}^2$ ,  $A_{cr} = 4 \times \pi \times R_c^2$ ;  $\Delta F_{cr}$  – изменение свободной энергии, связанное с образованием ядра критического радиуса  $R_c$ , Дж,  $\Delta F_{cr} = \sigma_{sw} \times A_{cr}/3 = (16 \times \pi/3) \times \sigma_{sw}^3 (M_{Si}/\rho \times N_A \times k_B \times T \times \ln S_N)^2$ ;  $\rho$  – плотность аморфного кремнезема,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\sigma_{sw}$  – поверхностное натяжение на границе кремнезем–вода, Дж/м<sup>2</sup>;  $Z$  – фактор Зельдовича,

$$Z = \sqrt{-\frac{\partial^2 \Delta F_{cr} / \partial n_{cr}^2}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}}, \quad (2)$$

где  $n_{cr}$  – количество молекул  $\text{SiO}_2$  в ядре критического размера,  $n_{cr} = (4 \times \pi/3) \times (\rho \times N_A/M_{Si}) \times R_c^3$ ;  $R_c$  – критический радиус,  $R_c = 2 \times \sigma_{sw} \times M_{Si}/(\rho \times N_A \times k_B \times T \times \ln S_N)$ ;  $R_{MD}$  – скорость молекулярного отложения кремнекислоты ( $\text{г} \times (\text{см}^2 \times \text{мин})^{-1}$ ), определяющая скорость роста частиц:

$$R_{MD} = F(\text{pH}, \text{pH}_{\text{ном}}) \times k_{OH}(T) \times f_f(S_a) \times (1 - S_N^{-1}), \quad (3)$$

где  $k_{OH}(T)$ ,  $F(\text{pH}, \text{pH}_{\text{ном}})$ ,  $f_f(S_a)$  – вспомогательные функции, зависящие от температуры, pH и пересыщения  $S_N$ .

С помощью программы MSANUC.FOR выполнены расчеты вспомогательных функций в широких диапазонах значений температуры, pH, ионной силы раствора. При различных значениях фактора Зельдовича  $Z$ , скорости мо-

лекулярного отложения  $R_{md}$  и коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma_{sw}$  рассчитаны скорость процесса нуклеации и конечный средний размер частиц. Содержание ОКК и  $\text{SiO}_2$  в гидротермальных растворах проводили желтомолибдатным методом Айлера, концентрации основных катионов и анионов – по стандартным гидрохимическим методикам, размеры частиц  $\text{SiO}_2$  – методом динамического светорассеяния (прибор Zeta-Sizer, Malvern).

**СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ  
ДАННЫХ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ЧИСЛЕННОГО  
МОДЕЛИРОВАНИЯ**

*Сопоставление с данными Розбаума и Родэ*

Розбаум и Родэ проводили эксперименты по изучению нуклеации ОКК при различных постоянных температурах в диапазоне от 5°C до 180°C для различных начальных концентраций кремнезема  $C_s$  (мг/кг) в синтетических (модельных) водных средах [Rothbaum, Rohde, 1979]. Все экспериментальные данные были получены при переменном pH в диапазоне от 7.0 до 8.0. В работе [Rothbaum, Rohde, 1979] приведены данные, позволившие рассчитать значение ионной силы синтетического раствора, с которым проводили эксперименты. Концентрации анионов и катионов, входящих в раствор, составили:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.8 \text{ мг}/\text{кг}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = 0.2 \text{ мг}/\text{кг}$ ,  $[\text{Co}^{2+}] = 0.2 \text{ мг}/\text{кг}$ ,  $[\text{Cr}^{3+}] = 0.2 \text{ мг}/\text{кг}$ ,  $[\text{Mo}^{2+}] = 0.9 \text{ мг}/\text{кг}$ . Методом ионного обмена из исходного раствора силиката натрия удаляли катионы  $\text{Na}^+$ , после чего кремнекислота переходила в коллоидную фазу. Содержание оставшихся катионов  $\text{Na}^+$  рассчитывали как произведение  $0.00352 \cdot C_s$  для каждой конкретной температуры. В результате ионная сила принимала значения в диапазоне от 0.000132 до 0.00134 моль/кг.

Сопоставлены экспериментальные и расчетные зависимости концентрации растворенной кремнекислоты  $C_s$  (мг/кг) от времени  $T_p$  (мин), полученные при различных температурах в диапазоне 30–180°C (рис. 1). На рис. 1а–1д видно соответствие результатов моделирования экспериментальным данным Розбаума и Родэ. Можно отметить совпадение различных по форме кривых  $C_s(T_p)$  при сильно отличающихся температурах (от 30°C до 180°C) и начальных концентрациях (от 383 мг/кг до 1230 мг/кг).

Конечные средние радиусы  $R_A$  (нм), полученные в результате моделирования, представлены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что с увеличением начальной концентрации кремнекислоты при постоянной температуре конечный средний размер частиц уменьшается.

**Таблица 1.** Значения конечных средних радиусов (результаты моделирования по экспериментальным данным Розбаума и Родэ)

$t, ^\circ\text{C}$	$C_S, \text{ мг/кг}$	pH	$R_A, \text{ нм}$	$t, ^\circ\text{C}$	$C_S, \text{ мг/кг}$	pH	$R_A, \text{ нм}$
5	300	8.72	2.1	120	650	8.9	159
	435	8.3	1.6		860	8.0	31.5
	537	8.5	0.96		950	7.7	24.3
	617	8.2	1.04		1100	7.0	20.45
	680	8.7	0.7		1190	6.9	8.8
30	383	7.0	2.4	150	1300	7.0	3.66
	517	8.3	2.18		925	8.13	240
	600	8.2	1.7		942	8.1	148.8
60	642	8.5	1.07	180	1008	7.85	135
	467	8.6	11.3		1152	7.5	29.04
	564	8.4	4.11		1333	7.0	10
	646	8.0	6.4		1133	7.7	4870
90	730	8.0	2.86	180	1230	7.3	1286
	545	7.85	18.2		1330	7.0	200
	620	7.4	5.78		1413	6.9	44.6
	690	6.5	4.01				
	790	8.0	6.77				
	884	7.7	6.25				
	1005	8.0	1.71				

*Условия Паужетского месторождения*

Экспериментальные данные по изучению процесса нуклеации ОКК были получены нами для условий гидротермального раствора Паужетского месторождения (ионная сила  $I_S = 0.04284$  моль/кг) при следующих условиях: 1)  $t = 20^\circ\text{C}$ , pH 8.35,  $C_S = 315.6$  мг/кг; 2)  $t = 20^\circ\text{C}$ , pH 8.2,  $C_S = 317.75$  мг/кг; 3)  $t = 20^\circ\text{C}$ , pH 8.2,  $C_S = 338$  мг/кг.

Для этих условий были выполнены расчеты, по результатам которых проводили сопоставление с временными зависимостями концентрации растворенной кремнекислоты, полученными экспериментально (рис. 2).

Для условий при  $20^\circ\text{C}$ , pH 8.35,  $C_S = 315.6$  мг/кг экспериментальные данные представлены в табл. 2.

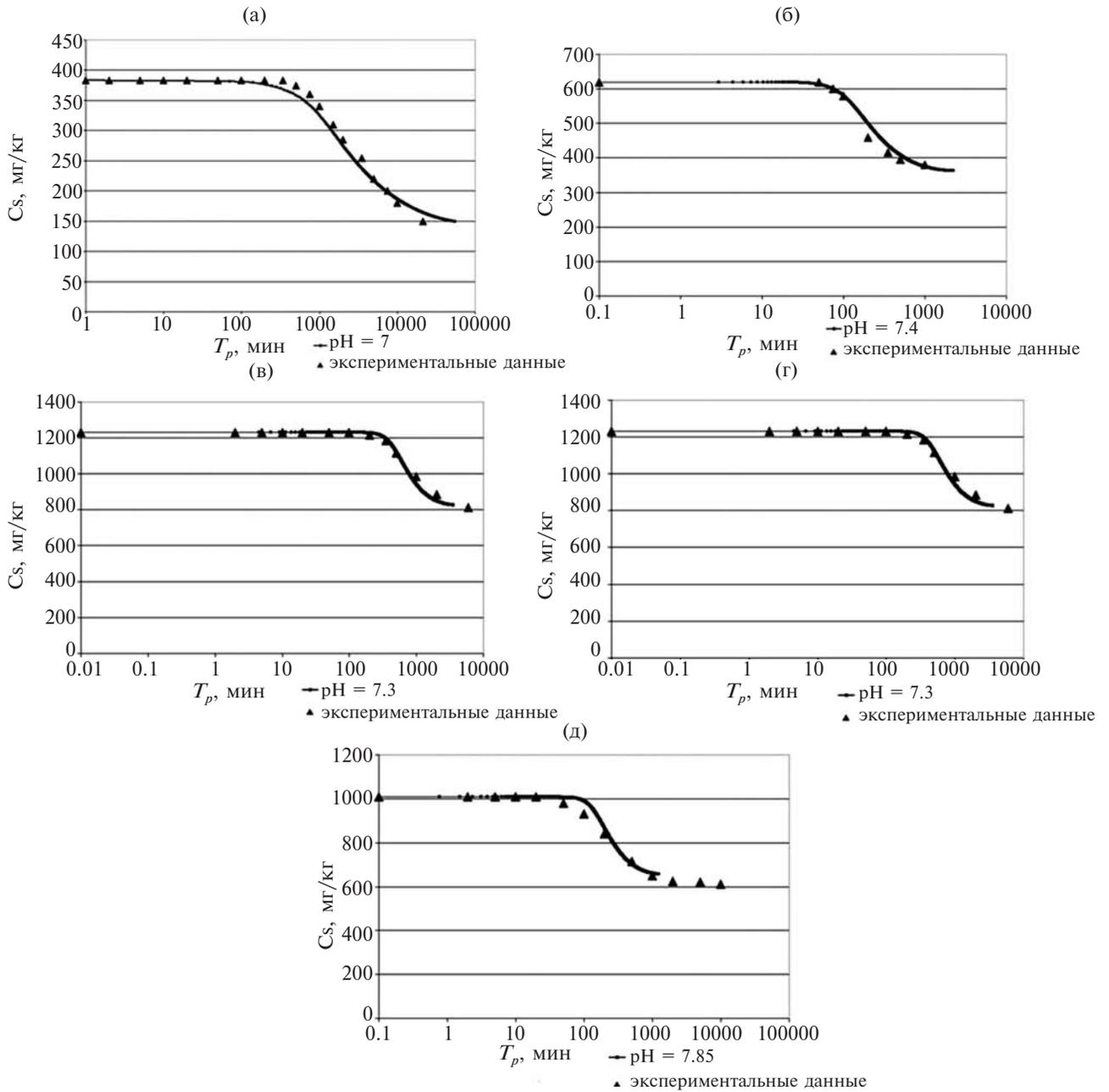
Расхождения расчетных кривых и экспериментальных данных на рис. 2 находятся в пределах погрешности желтомолибдатного метода определения концентрации растворенной кремнекислоты в водных средах, используемого при проведении экспериментов, 10–15%. Для условий  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $C_S = 315.6$  мг/кг, pH 8.35 расхождение составляет 12%; при  $t = 20^\circ\text{C}$ ,

$C_S = 317.75$  мг/кг, pH 8.2–14%; при  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $C_S = 338$  мг/кг, pH 8.2–14.2%.

*Условия месторождений Wairakei и Broadlands (Новая Зеландия)*

Розбаум, Андертон, Харрисон, Родэ и Слэттер исследовали нуклеацию ОКК в гидротермальных растворах месторождений Wairakei и Broadlands (Новая Зеландия). Гидротермальные растворы подвергались старению, продолжительность которого была различной для разных экспериментов. Химический состав растворов, значения показателя pH и ионной силы на разных скважинах и месторождениях отличались (табл. 3).

Моделирование проводили при следующих условиях: для раствора месторождения Wairakei –  $t = 84^\circ\text{C}$ , pH 8.1,  $C_S = 570$  мг/кг; для раствора скважины 11 месторождения Broadlands –  $t = 95^\circ\text{C}$ , pH 8.0,  $C_S = 620$  мг/кг; для раствора скважины 22 месторождения Broadlands –  $t = 95^\circ\text{C}$ , pH 7.7,  $C_S = 900$  мг/кг. Сопоставление зависимостей  $C_S(T_p)$ , полученных в результате моделирования нуклеации ОКК при указанных условиях, и экспериментальных данных показано на рис. 3.

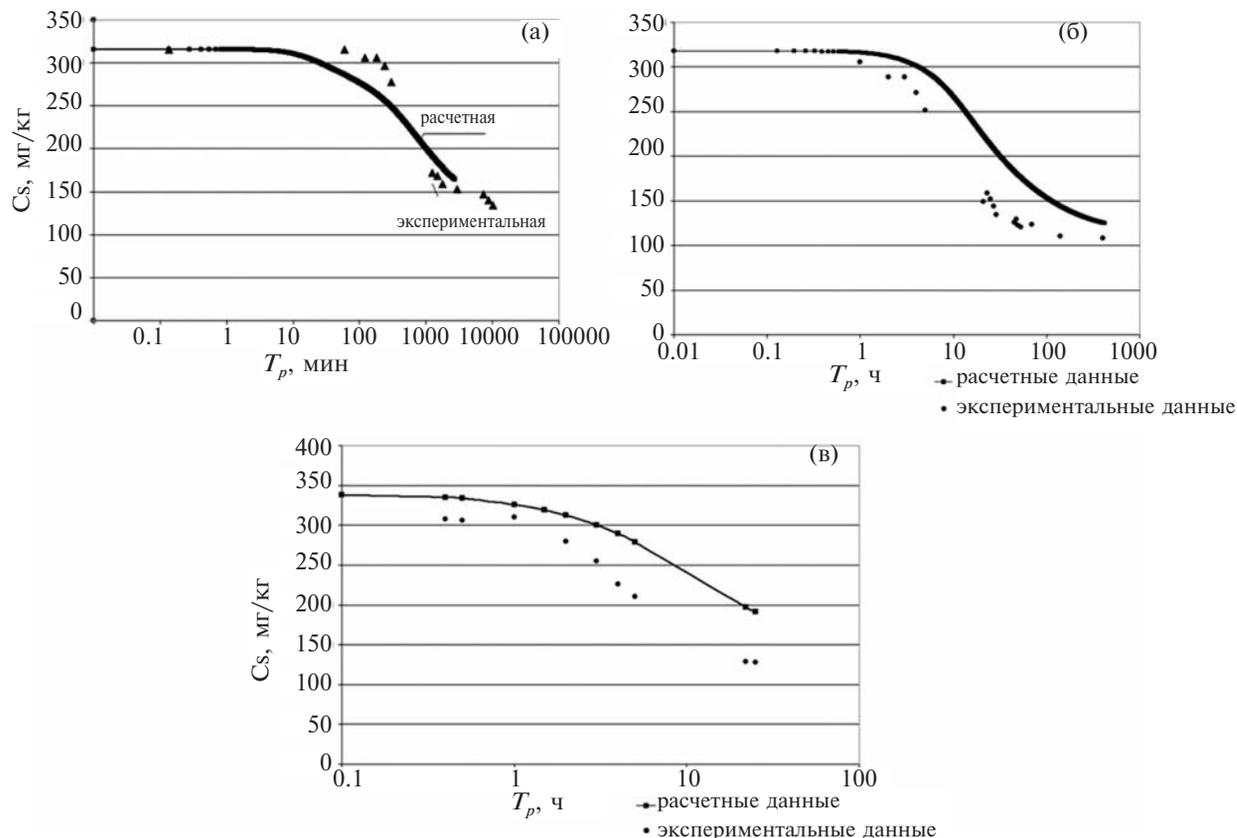


**Рис. 1.** Сравнение экспериментальных данных Розбаума и Родэ с результатами численного моделирования.

а –  $t = 30^\circ\text{C}$ ,  $C_S = 383$  мг/кг, pH 7.0; б –  $t = 90^\circ\text{C}$ ,  $C_S = 620$  мг/кг, pH 7.4; в –  $t = 180^\circ\text{C}$ ,  $C_S = 1230$  мг/кг, pH 7.3; г –  $t = 120^\circ\text{C}$ ,  $C_S = 1100$  мг/кг, pH 7.0; д –  $t = 150^\circ\text{C}$ ,  $C_S = 1008$  мг/кг, pH 7.85.

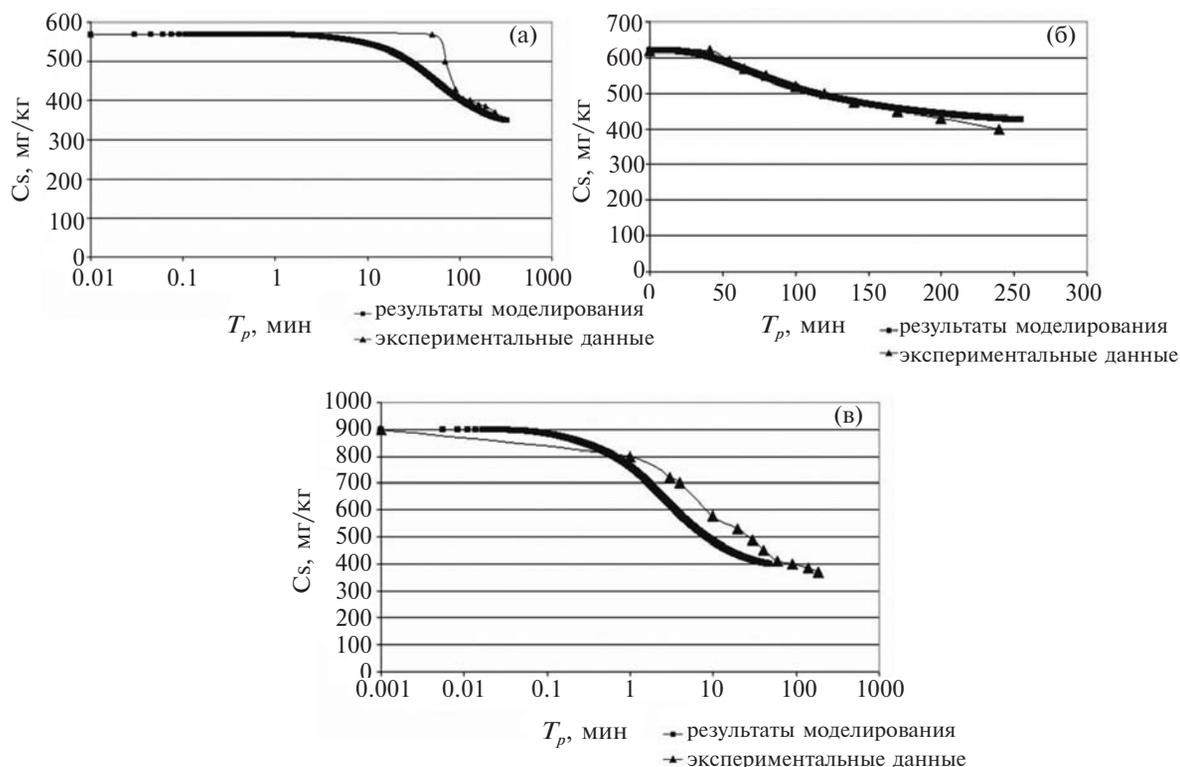
**Таблица 2.** Значения концентрации растворенной кремнекислоты в различные моменты времени по результатам эксперимента при условиях  $t = 20^\circ$

$T_p$ , ч	$C_S$ , мг/кг	$T_p$ , ч	$C_S$ , мг/кг	$T_p$ , ч	$C_S$ , мг/кг
0	315.6	5	278.1	49	153.1
1	315.6	21	171.9	121	146.9
2	306.25	25	168.75	145	140.6
3	306.25	30	159.4	169	134.0
4	296.9				



**Рис. 2.** Зависимости концентрации растворенной кремнекислоты от времени для расчетных и экспериментальных данных, полученных для условий Паужетского месторождения.

а –  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $C_s = 315.6$  мг/кг, pH 8.35; б –  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $C_s = 317.75$  мг/кг, pH 8.2; в –  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $C_s = 338$  мг/кг, pH 8.2.



**Рис. 3.** Сопоставление экспериментальных данных и результатов численного моделирования, при условиях: а –  $t = 84^\circ\text{C}$ , pH 8.1,  $C_s = 570$  мг/кг (месторождение Wairakei); б –  $t = 95^\circ\text{C}$ , pH 8.0,  $C_s = 620$  мг/кг (скважина 11 месторождения Broadlands); в –  $t = 95^\circ\text{C}$ , pH 7.7,  $C_s = 900$  мг/кг (скважина 22 месторождения Broadlands).

**Таблица 3.** Характеристики гидротермальных растворов месторождения Wairakei и скважин 11 и 22 месторождения Broadlands (Новая Зеландия)

Характеристики гидротермального раствора	Концентрация, мг/кг		
	Broadlands (скв. 11)	Broadlands (скв. 22)	Wairakei
pH	8.6	8.6	8.2
$C_S$ , мг/кг	620	900	570
$Na^+$	1045	975	1190
$K^+$	225	180	185
$Li^+$	14	15	11
Rb	2	2	2
Cs	2	2	2
$Ca^{2+}$	2	2	23
$Cl^-$	1760	1490	2100
$SO_4^{2-}$	5	50	32
B	45	37	28
As	4	2	4
$HCO_3^-$	170	300	13
$Al^{3+}$	—	0.6	0.35
$Fe^{3+}$	0.005	0.005	0.01
$Mg^{2+}$	—	0.003	0.004
$I_S$ , моль/кг	0.05	0.053	0.06

Примечание. Прочерк – не определяли.

*Сопоставление с данными месторождений Японии*

S. Ohsawa с соавторами [Ohsawa et al., 2000] проводили исследования по определению распределения размеров частиц коллоидного кремнезема в природных термальных водах месторождений Kannawaen, Shiraike-Jigoku и Ichinoidekaikan, имеющих голубой цвет за счет рассеяния света на частицах, размер которых сопоставим с длиной волны света. По данным [Ohsawa et al., 2000] ионная сила составила 0.043 моль/кг.

Методом динамического светорассеяния обнаружено, что в термальных водах содержатся частицы, размер которых меньше длины волны электромагнитного излучения в видимом диапазоне. Большинство частиц имеют радиусы в диапазоне 50–225 нм. Именно они придают термальной воде голубую окраску.

Численное моделирование проводили при следующих условиях:  $t = 33^\circ C$ , pH 8.1, начальная концентрация  $C_S = 366$  мг/кг,  $t = 38^\circ C$ , pH 6.7, начальная концентрация  $C_S = 546$  мг/кг. Эти значения соответствуют условиям, при которых были получены экспериментальные данные. Результаты численного моделирования совпадают с экспериментальными данными (рис. 4а, 4б). Для случая, когда  $t = 43^\circ C$ , pH 7.8, начальная концентрация  $C_S = 416$  мг/кг, количество

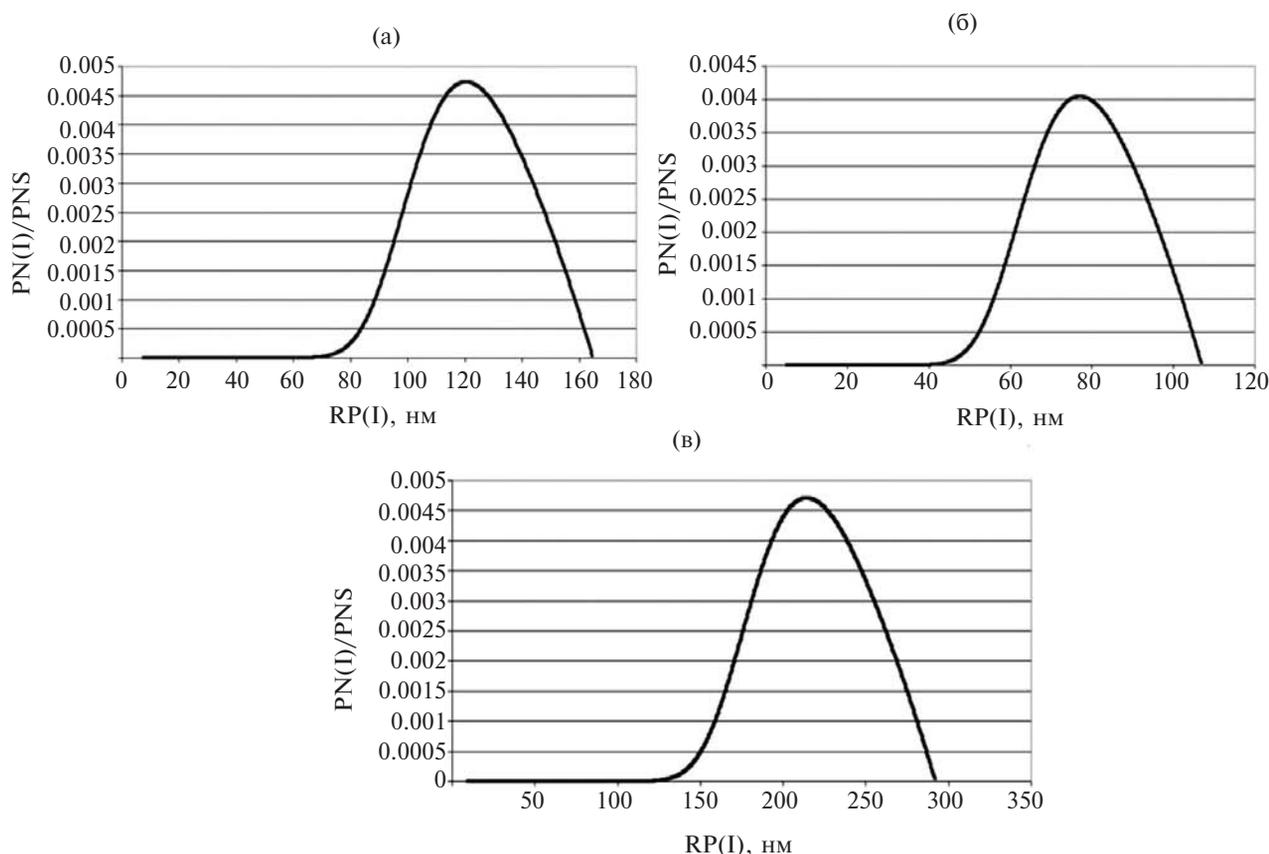
частиц с радиусами 50–225 нм и с радиусами более 225 нм оказалось примерно одинаковым (см. рис. 4в). На рис. 4а–4в видно соответствие экспериментальным данным массовой доли частиц в определенном диапазоне размеров, найденном по результатам моделирования.

*Результаты моделирования в кислых средах*

В работе [Фролов и др., 1983] рассчитывались максимальные скорости нуклеации при  $t = 30^\circ C$ ,  $C_S = 1450$  мг/кг и различных pH в диапазоне от 0.2 до 6, по максимальным наклонам полученных кинетических кривых  $C_S(T_p)$  после периода индукции (когда происходит преимущественно гомогенная нуклеация за счет образования новых ядер без их роста). Был получен результат, демонстрирующий линейную зависимость от pH скорости изменения активности кремниевой кислоты при  $pH < 1.8$  и  $pH > 3.4$ . Минимальная скорость наблюдалась в кислой области – при pH 2.0–3.0.

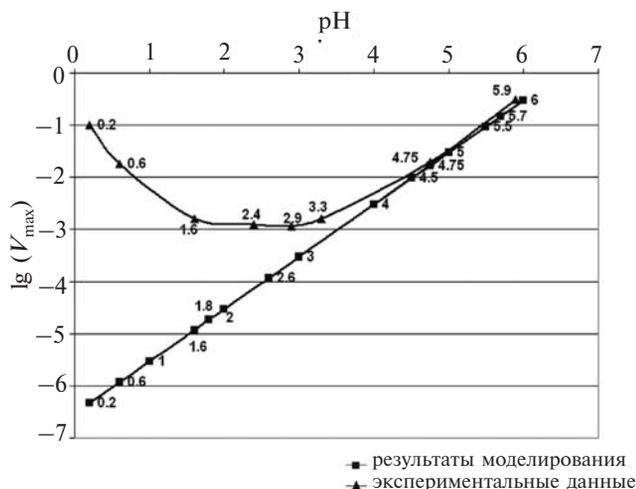
Для сравнения данных, полученных моделированием нуклеации ОКК при указанных условиях, рассчитывали максимальную скорость реакции нуклеации как десятичный логарифм

$$отношения \quad V_{\max} = \max \left| \frac{C_{S_2} - C_{S_1}}{T_{P_2} - T_{P_1}} \right|.$$



**Рис. 4.** Распределение размеров частиц при условиях: а –  $t = 33^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} 8.1$ , начальная концентрация  $C_S = 366$  мг/кг; б –  $t = 38^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} 6.7$ , начальная концентрация  $C_S = 546$  мг/кг; в –  $t = 43^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} 7.8$ , начальная концентрация  $C_S = 416$  мг/кг.

При  $\text{pH}$  от 4.0 до 6.0 результаты моделирования совпадают с экспериментальными данными (рис. 5). При  $\text{pH}$  ниже 4.0 результаты моделирования расходятся с эксперимен-



**Рис. 5.** Сопоставление результатов численного моделирования и экспериментальных данных, представленных в работе [Фролов и др., 1983].

тальными данными, так как выбранная нами модель применима для области по  $\text{pH}$  от 8.9 до 4.0.

D.A. Crerar и E.V. Axtmann [Crerar, Axtmann, 1981] провели измерения скорости поликонденсации и роста среднего размера частиц в синтетических растворах при комнатной температуре ( $20^{\circ}\text{C}$ ) при начальной концентрации мономеров 880 мг/кг и  $\text{pH} 7.0$ . Средний диаметр частиц (нм) определяли методом гелевой фильтрационной хроматографии. При этих же условиях и ионной силе, соответствующей ионной силе раствора Мутновского месторождения, нами было проведено моделирование процесса нуклеации.

Сравнение значений среднего диаметра частиц (нм) при разном времени поликонденсации по экспериментальным данным D.A. Crerar и E.V. Axtmann и расчетным данным приведено в табл. 4.

#### *Применение численного моделирования к технологической схеме извлечения кремнезема*

Подход, разработанный на основе численного моделирования, позволяет контролировать рас-

**Таблица 4.** Зависимость среднего диаметра частиц (нм) от времени поликонденсации по экспериментальным и расчетным данным

Время поликонденсации, ч	Средний диаметр частиц по результатам эксперимента Крерара и Акстмана, нм	Средний диаметр частиц по результатам моделирования, нм
1	1.3	1.5
2	1.7	1.9
6	1.9	2.9
24	2.8	3.2
48	3.4	3.2

пределение коллоидных частиц кремнезема, которые образуются в результате нуклеации и поликонденсации ОКК, в произвольный момент времени, и, таким образом, регулировать эту характеристику в конечном продукте – водном золе кремнезема.

Нами рассмотрено влияние параметров различных стадий технологической схемы мембранного концентрирования коллоидного кремнезема в гидротермальном сепарате на характеристики конечного продукта – водного золя кремнезема (рис. 6). С помощью численного моделирования показано как влияют на конечный размер и концентрацию частиц кремнезема заданные значения pH, начальной концентрации и температурный профиль, продолжительность пребывания на всех участках технологической линии. Получение водных золь кремнезема было рассмотрено на примере гидротермальных растворов с различными характеристиками: 1) скважина 054 Мутновского месторождения с бетонным прудом-охладителем; 2) скважина А2 Мутновского месторождения с грунтовым прудом-охладителем; 3) месторождение Cerro Prieto (Мексика); 4) месторождение Wairakei (Новая Зеландия), при различных температурах старения раствора.

При получении водного золя из раствора скважины 054 Мутновского месторождения (pH 8, начальная концентрация  $C_S = 600$  мг/кг) исходная среда в виде пароводяной смеси поступала на поверхность по добывающей скважине,

пароводяная смесь транспортировалась по трубопроводу в сепаратор, в котором жидкая фаза отделялась от паровой. Отсепарированный раствор направлялся в расширитель, где давление раствора снижалось до атмосферного. После предварительного старения и охлаждения в пруде-охладителе раствор поступал на 3-стадийное мембранное концентрирование ультрафильтрацией. После баромембранного модуля концентрированный золь сливался в накопительные емкости, в которых продолжалось охлаждение (см. рис. 6).

Снижение температуры на участках (скважины, трубопровод, сепаратор, расширитель) аппроксимировали линейными зависимостями:

$$t = t_{ni} + \frac{t_{n(i+1)} - t_{ni}}{\Delta\tau_i} \cdot (T_p - \tau_i) \quad (4)$$

В баромембранном модуле температура оставалась постоянной. В пруде-охладителе и накопительных емкостях температура снижалась по закону (4);  $\Delta\tau_i$  – время пребывания раствора на  $i$ -ой стадии технологической линии;  $t_n$ ,  $t_k$  – температура в начале и конце  $i$ -ой стадии;  $\tau_i$  – момент времени, соответствующий началу прохождения  $i$ -ой стадии;  $T_p$  – текущий момент времени. Значения переменных  $t_k$ ,  $t_n$ ,  $t$ ,  $\Delta\tau$ , при которых проводили моделирование, представлены в табл. 5.

Температурный профиль и время пребывания раствора на разных участках стадии ста-

**Таблица 5.** Время пребывания, начальная и конечная температуры на каждой стадии технологической схемы, pH 8,  $C_S = 600$  мг/кг

№ стадии	Стадия	$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_k, ^\circ\text{C}$	$\tau$ , мин	$\Delta\tau$ , мин
1	Скважина	300	170	0	30
2	Трубопровод	170	165	30	3.3
3	Сепаратор	165	155	33.3	1
4	Расширитель	155	96	34.3	1
5	Пруд-охладитель	96	70	35.3	1200 ( $t_{aun} = 11$ ч)
6	Баромембранный модуль	70	70	1235.3	1.5
7	Охлаждение в накопительных емкостях	70	20	1236.8	240 ( $t_{aun} = 6$ ч)

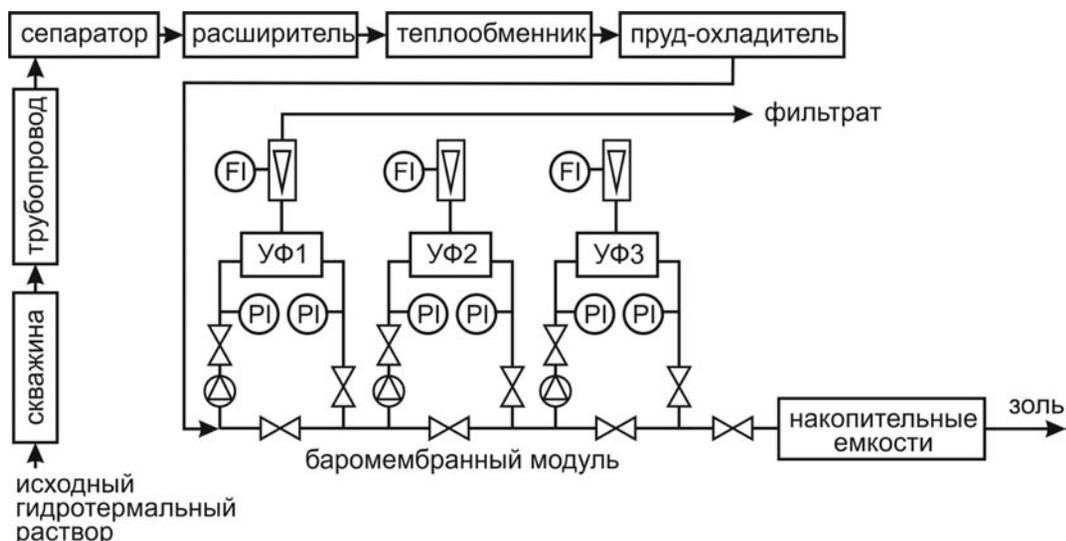


Рис. 6. Технологическая схема мембранного концентрирования золя кремнезема.

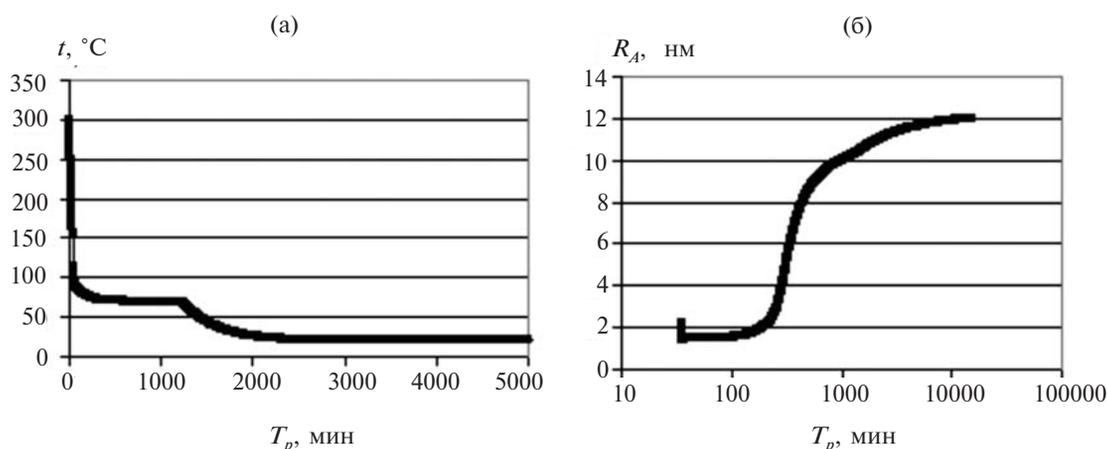


Рис. 7. Параметры технологической схемы извлечения кремнезема.

а – зависимость температуры от времени; б – временная зависимость среднего радиуса частиц кремнезема.

рения (рис. 7а) были выбраны таким образом, чтобы конечный средний радиус частиц по данным моделирования составлял 25.8 нм (см. рис. 7б). Измерения методом динамического светорассеяния в образцах золя кремнезема, полученного по указанной схеме, показали, что средний радиус частиц составил около 25 нм (рис. 8).

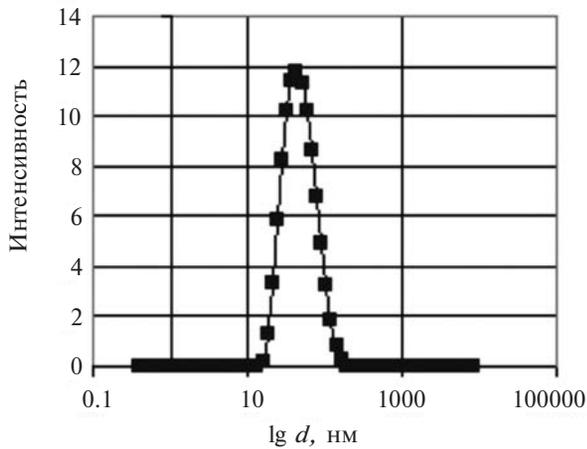
Изменением продолжительности старения раствора добивались уменьшения до 5 нм или увеличения до 66–67 нм конечного среднего радиуса частиц кремнезема.

Большие значения размеров частиц были получены при определениях в растворах скважины А2 Мутновского месторождения. Старение раствора проводили при рН 4–5, при этом средний радиус в золях был  $R_A = 77$  нм. Для получения золей с меньшим размером частиц в соответствии

с данными моделирования следует использовать растворы с высокой начальной концентрацией ОКК и большими значениями ионной силы.

Для растворов скважин месторождения Сего Prieto, имеющих значения  $C_S = 950$  мг/кг,  $I_S = 0.4227$  моль/кг, конечный средний радиус составлял  $R_A = 1.9$  нм.

Эксперименты по получению золя кремнезема из растворов месторождения Wairakei (Новая Зеландия) [Brown, Vascon, 2000] проводили при температурах старения раствора – 70°C и 20°C,  $C_S = 490$  мг/кг,  $I_S = 0.05$  моль/кг. Старение раствора при температуре 70°C в течение 50 часов соответствует по данным моделирования золю с частицами, средний диаметр которых достигает 60.7 нм. 50-часовое старение раствора при 20°C соответствует среднему диаметру частиц в золе 9.5 нм.



**Рис. 8.** Распределение частиц по размерам по данным динамического светорассеяния ( $d$  — диаметр частиц, нм). Скважина 054 Мутновского месторождения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный нами подход на основе выбранной модели поликонденсации ОКК и реализованный численным методом показал соответствие экспериментальным данным: временным зависимостям концентрации ОКК, средних значений размеров частиц кремнезема и распределений частиц по размерам. Соответствие было достигнуто для условий гидротермальных растворов различных месторождений и модельных сред в широком диапазоне температур, pH (щелочные и кислые среды), концентраций катионов и анионов. Таким образом, предложенный нами подход может применяться при различных геохимических условиях в недрах гидротерм для оценки следующих факторов:

- скорость образования коллоидной фазы кремнезема в широком диапазоне продолжительности процесса (минуты — часы — годы — тысячи лет и т.д.);
- соотношение между количествами коллоидной и растворенной фаз;
- размеры образующихся частиц кремнезема и скорость их роста; электрический заряд и потенциал поверхности частиц, устойчивость кремнезема к гелеобразованию, коагуляции и осаждению, способность к стабилизации;
- подвижность частиц различного размера и их способность к участию в массопереносе и осаждении при движении гидротермального раствора в трещиновато-пористой среде при меняющихся температуре, давлении, pH, частичном выпаривании, других параметрах;
- размеры монодисперсных частиц (до 200–600 нм) при малой степени пересыщения

гидротермального раствора, низкой скорости нуклеации и плотность упаковки матриц благородного опала.

Предложенный подход может быть применен также и в технологиях извлечения, синтеза и использования гидротермального кремнезема.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Кирюхин А.В., Шадрин С.В., Пузанков М.Ю.* Моделирование термогидрогеохимических условий формирования продуктивных резервуаров в вулканогенных породах // Вулканология и сейсмология. 2013. № 2. С. 90–104.

*Потапов В.В., Кашутина И.А., Шунина Е.В.* Численное моделирование поликонденсации ортокремниевой кислоты в гидротермальных растворах // Вулканология и сейсмология. 2016. № 5. С. 51–63.

*Потапов В.В., Камашев Д.В., Горбач В.А., Близиных М.А.* Образование упорядоченных надмолекулярных структур кремнезема в гидротермальном растворе // Вулканология и сейсмология. 2006. № 6. С. 12–21.

*Фролов Ю.Г., Шабанова Н.А., Попов В.В.* Влияние температуры и pH на поликонденсацию кремниевой кислоты в водной среде // Коллоидный журнал. 1983. Т. 45. №1. С. 179–182.

*Чухров Ф.В.* Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 671 с.

*Brown K.L., Bacon L.G.* Manufacture of silica sols from separated geothermal water // World Geothermal Congress, Kyushu–Tohoku, Japan, May 28 – June 10. 2000. P. 533–537.

*Crerar D.A., Axtmann E.V.* Growth and ripening of silica polymers in aqueous solutions // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1981. V. 45. P. 1259–1266.

*Kiryukhin A.V., Xu T., Pruess K. et al.* Thermal-hydrodynamic-chemical (THC) modeling based on geothermal field data // Geothermics. 2004. V. 33. P. 349–381.

*Ohsawa S., Kawamura T., Nakamatsu N., Yusa Y.* Geothermal blue water colored by colloidal silica // World Geothermal Congress, Kyushu–Tohoku, Japan, May 28 – June 10. 2000. P. 663–668.

*Rothbaum H.P., Rohde A.G.* Kinetics of silica polymerization and deposition from dilute solutions between 5 and 180°C // Journal of Colloid and Interface Science. 1979. V. 71. N. 3. P. 533–559.

*Weres O., Yee A., Tsao L.* Kinetics of silica polymerization // Report LBL-7033, Lawrence Berkeley Laboratory. Berkeley, 1980. 256 p.

*Weres O., Yee A., Tsao L.* Kinetics of Silica Polymerization // J. Coll. Interf. Sci. 1981. V. 84. № 2. P. 379–402.

## NUMERICAL SIMULATION OF ORTHOSILICIC ACID POLYCONDENSATION AND SILICA PARTICLES FORMATION IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS

V. V. Potapov<sup>1, \*</sup>, A. A. Cerdan<sup>2, \*\*</sup>, I. A. Kashutina<sup>3, \*\*\*</sup>

<sup>1</sup>*Research Geotechnological Center of Far East Division of Russian Academy of Sciences,  
Severo-Vostochnoe highway, 30, p.b. 56, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683002 Russia*

<sup>2</sup>*Chemical Department of Moscow Lomonosov State University,  
Leninskie Gory, 1, building 3, Moscow, 119991 Russia*

<sup>3</sup>*Kamchatka Bering State University,  
Leningradskaya str. 4, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683032 Russia*

*\*e-mail: vadim\_p@inbox.ru*

*\*\*e-mail: cerdan@mail.ru*

*\*\*\*e-mail: k1i2a3@yandex.ru*

Received August 25, 2017

Numerical simulation of the process of polycondensation of orthosilicic acid and colloid silica particles growth under different physical and chemical conditions was done: temperature, pH, ionic strength and other. Calculated dependences of orthosilicic acid concentration and mean radius of silica particles versus time, graphs of particles dimensions distributions were received. Results of calculations were compared with experimental data. Research is important for to make clear role of colloid silica on hydrothermal mineral formation and for industrial extraction and utilization of silica, and also for mineral synthesis.

**Key words:** orthosilicic acid, silica, rate of polycondensation.