

УДК 502/504:54

**В. В. Потапов**, доктор техн. наук**В. А. Горбач**, канд. техн. наук**В. Н. Кашпура**, канд. техн. наук**Г. М. Мин**, инженер

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Камчатский государственный технический университет»

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ОТ КРЕМНЕЗЕМА

*Приведены результаты экспериментов по извлечению кремнезема с применением мембранных фильтров. Эксперименты проводили с тремя типами мембран: керамическими мембранными фильтрами с диаметром пор 0,1...0,3 мкм и средним диаметром пор 0,2 мкм, ультрафильтрационным мембранным фильтром с размерами пор 0,01...0,001 мкм и обратноосмотическим мембранным фильтром с диаметром пор 0,001...0,0001 мкм. В экспериментах с керамическими мембранными фильтрами использовали предварительный ввод коагулянта — сульфата алюминия. Селективность мембранного слоя определяли по коллоидным частицам кремнезема и молекулам кремниевой кислоты. Результаты работы могут быть использованы для разработки технологии извлечения кремнезема из гидротермальных теплоносителей.*

*The results of experiments are given on extraction of silica by means of membrane filters. The experiments were carried out by three types of membranes: ceramic membrane filters of pore diameter 0.1...0.3 mkm and average pore diameter 0.2 mkm, ultrafiltration membrane filter of pore diameter 0.01...0.001 mkm and reverse-osmosis membrane filter of pore diameter 0.001...0.0001 mkm. In the experiments with the ceramic membrane filters there was used a preliminary introduction of coagulant — aluminum sulfate. The solution temperature was in the range 20-90 °C, consumption of filtrate was from 5 to 720 l/h. The membrane layer selectivity was determined according to the silica colloid particles and silica acid molecules. The results of the work can be used for the development of the technology of silica extraction from hydrothermal heat carrier.*

Гидротермальный теплоноситель — источник тепловой и электрической энергии и минерального сырья [1]. Жидкая фаза теплоносителя, пересыщенная солями, поступает в теплообменники геотермальной электростанции напрямую после контакта с породами гидротермального месторождения без первичной очистки с содержанием значительно большим, чем теплоноситель типичной тепловой электростанции. Это способствует образованию твердых отложений в скважинах и оборудовании геотермальной электростанции и уменьшению эффективности использования теплоносителя. Примеры использования фильтрационных устройств для извлечения кремнезема: ультрамембранное фильтрование [2], применение псевдооживленного слоя [3], мик-

рофильтрация [4]. Присутствие коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе связано с процессами нуклеации и полимеризации молекул ортокремниевой кислоты, которые поступают в водный раствор в результате химического взаимодействия с алюмосиликатами пород гидротермальных месторождений при повышенных температурах 250...300 °C.

*Кинематика образования коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе. Кинетика нуклеации и полимеризации ортокремниевой кислоты.* Время присутствия раствора в танке старения должно быть достаточным для завершения нуклеации кремнекислоты и роста частиц кремнезема до заданного размера. Скорость процессов нуклеации и роста частиц, конечный

размер частиц и их концентрацию можно варьировать изменением температуры, pH раствора. Скорость процесса нуклеации зависит от общего содержания кремнезема, первоначально поступившего в раствор при химическом взаимодействии с породами при 250..300 °С, которое можно оценить по растворимости  $C_{qu}$  (моль/кг)  $\alpha$ -кварца в чистой воде при температуре  $T$ , К [5]:

$$\lg C_{qu} = -1,468 + 252,9/T - 3,217 \cdot 10^5/T^2. \quad (1)$$

Скорость нуклеации также зависит от пересыщения водного раствора относительно растворимости аморфного кремнезема  $C_e$  (моль/кг), зависимость которой от абсолютной температуры  $T$  для чистой воды подчиняется следующему уравнению [6]:

$$\lg C_e = -0,1185 - 1,126 \cdot 10^3/T + 2,3305 \cdot 10^5/T^2 - 3,6784 \cdot 10^7/T^3. \quad (2)$$

Часть кремния после завершения полимеризации продолжает оставаться в виде молекул ортокремниевой кислоты  $H_4SiO_4$ , концентрация  $C_s$  которой близка к растворимости аморфного кремнезема  $C_e(T)$  в равновесии с коллоидным кремнеземом. Кроме коллоидных частиц и молекул кремниевых кислот, в растворе присутствует небольшое количество ионов кремниевых кислот ( $H_3SiO_4^-$ ,  $H_2SiO_4^{2-}$ ,  $HSiO_3^-$  и т. д.) и макромолекулы поликремниевых кислот. Сумма концентраций коллоидного кремнезема  $C_{col}$ , растворимой кремниевой кислоты  $C_s$  и ионов кремниевых кислот  $C_{in}$  составляет общее содержание  $C_t$  кремнезема в растворе:

$$C_t = C_{col} + C_s + C_{in}. \quad (3)$$

Пересыщение  $S_N(T)$ , равное отношению  $C_s/C_e$ , и pH — это основные факторы, определяющие скорость нуклеации  $I_N^0$  кремниевой кислоты в водном растворе [7]:

$$I_N^0 = Q_{LP} Z (R_{md} A_{cr} N_A M_{Si}^{-1}) \times \exp(-\Delta F_{cr}/kT), \quad (4)$$

где  $\Delta F_{cr}$  — изменение свободной энергии, связанное с образованием ядра критического радиуса  $R_{cr}$ ;  $A_{cr}$  — площадь поверхности ядра критического радиуса,  $A_{cr} = 4\pi R_{cr}^2$ ;  $R_{md}(pH, T)$  — скорость молекулярного отложения  $SiO_2$  на твердой поверхности,  $\Gamma \cdot (\text{см}^2 \cdot \text{мин})^{-1}$ ;  $k$  — посто-

янная Больцмана;  $M_{Si}$  — молекулярная масса  $SiO_2$ ;  $N_A$  — число Авогадро;  $Q_{LP}$  — фактор Лозэ-Паунда,  $Q_{LP} = 3,34 \cdot 10^{25} \text{ кг}^{-1}$ ;  $Z$  — фактор Зельдовича. Зависимости  $\Delta F_{cr}$ ,  $R_{md}$  и  $Z$  от температуры и pH раствора определяют набором аналитических функций либо их интегралов.

Максимальная скорость нуклеации  $I_N^0$ , выраженная уравнением (4), достигается через некоторое время, превышающее время индукции  $\tau_{in}$ , необходимое для роста и формирования стабильной популяции частиц с размерами, близкими к критическому. Значение  $I_N^0$  соответствует скорости нуклеации частиц с радиусом, несколько превышающим критический, и количеством молекул  $SiO_2$ , равным  $n = n_{cr} + 0,5/Z$ . Временная зависимость  $I_N(\tau)$  имеет следующий вид [7]:

$$I_N(\tau) = I_N^0 (1 - e^{-\tau/\tau_{in}}). \quad (5)$$

Время индукции выражается следующей формулой [7]:

$$\tau_{in} = 1,08 \cdot 10 - 6[QLP \cdot Z \cdot R_{cr} \cdot 2 \cdot \exp \times (-\Delta F_{cr}/k \cdot T)] - 0,25(6R_{md}) - 1. \quad (6)$$

Характеристики одной из проб сепарата скважин Верхне-Мутновской ГеоЭС следующие: 1) концентрация основных компонентов (мг/кг):  $Na^+$  — 239,4;  $K^+$  — 42,0;  $NH_4^+$  — 1,1;  $Ca^{2+}$  — 1,6;  $Mg^{2+}$  — 0,72;  $Li^+$  — 0,71;  $Fe^{2+}$  — 0,1;  $Al^{3+}$  — 0,27;  $Cl^-$  — 198,5;  $SO_4^{2-}$  — 192,1;  $HS^-$  — 5,0;  $HCO_3^-$  — 81,0;  $CO_3^{2-}$  — 19,9;  $H_3BO_3$  — 106,9;  $SiO_2$  — 680,0; 2) pH = 9,2; 3) минерализация  $Mh = 1638,9$  мг/кг; 4) ионная сила раствора  $I_s = 0,014$  моль/кг; 5) удельная электропроводность — 1,2...1,3 мСм·см<sup>-1</sup>. Общее содержание кремнезема в сепарате скважин Мутновского месторождения составляет 500...965 мг/кг, pH находится в пределах 8,0...9,5. Вычисления показали, что величины критического радиуса  $R_{cr}$  возрастают от 0,3 до 2,3 нм при увеличении температуры от 20 до 153 °С при условиях, типичных для гидротермального раствора Мутновского месторождения: pH = 8,7,  $C_t = 700$  мг/кг. Увеличение температуры и уменьшение pH раствора влияет на время индукции, концентрацию и конечный размер частиц: с увеличением температуры скорость нуклеации

уменьшается, время индукции увеличивается, концентрация частиц  $N_p$  сокращается, конечный средний радиус частиц  $R_f$  возрастает. В связи с этим вычислительный метод может использоваться для определения влияния различных показателей, таких как температура, pH раствора, общее содержание кремнезема, размеры и количество ядер, которые были введены в раствор перед нуклеацией, на скорость процесса нуклеации, конечный размер частиц и их концентрацию.

*Размеры коллоидных частиц кремнезема.* Эксперименты по изучению кинетики реакции полимеризации кремниевой кислоты показали, как быстро мономерная кремниевая кислота переходила в коллоидный кремнезем под воздействием основных факторов: температуры, pH, ионной силы раствора.

Для определения изменения размера коллоидных частиц кремнезема, которые сформировались в гидротермальном растворе на этапе старения, применяли метод фотонной корреляционной спектроскопии. Средний радиус частиц пробы раствора —  $11,1 \pm 0,2$  нм. Константа диффузии  $D$ ,

соответствующая такому радиусу, равна  $(1,92 \pm 0,03) \cdot 10^{10} \dots 7$  см<sup>2</sup>/с. Количество частиц с радиусами свыше 100,0...300,0 нм относительно мало. Согласно данным фотонной корреляционной спектроскопии, средний радиус частиц кремнезема в различных гидротермальных растворах имеет значения от 7,0 до 53,0 нм.

Эксперименты показали, что коллоидные частицы кремнезема неустойчивы к вводу в раствор катионов металлов добавлением коагулянтов [1]. В табл. 1 представлены данные о критической концентрации каждого коагулянта и коагулирующих катионов. Введение катионов металлов в количестве, меньшем критического, привело к образованию агрегатов коллоидных частиц кремнезема и увеличению их среднего размера без хлопьеобразования. Катионы  $Ca^{2+}$  были введены дополнением гашеной извести, катионы  $Al^{3+}$  добавляли вводом соли сульфата алюминия  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ . После ввода катионов  $Ca^{2+}$  средний радиус частиц увеличился до 172,4 нм, после ввода катионов  $Al^{3+}$  средний радиус частиц увеличился до 73,4...100,2 нм.

Таблица 1

**Данные экспериментов по коагуляции и осаждению коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе катионами различных металлов при температуре 200 °С**

Коагулянт	Коагулирующий катион	Критический расход коагулянта, мг/кг	Критический расход катиона, мг/кг	Стоимость обработки, долл./м <sup>3</sup>
CaO	$Ca^{2+}$	80,0	57,10	0,050
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	$Al^{3+}$	250,0	20,20	1,121
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$Fe^{3+}$	250,0	55,66	1,020
ЭКА	$Al^{3+}$	90,0	90,00	0,428

*Эксперименты по извлечению коллоидного кремнезема керамическим мембранным фильтром.* В данных экспериментах авторы использовали фильтры, разработанные в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева (рис. 1) [8]. Основные технические характеристики керамических фильтров представлены в табл. 2. Испытания были проведены в лаборатории при температуре 20 °С, а также в

рабочем модуле Верхне-Мутновской ГеоЭС. В эксперименте на Верхне-Мутновской ГеоЭС использовали сепарат из дренажа сепаров с температурой 80 °С.

Установка для баромембранного фильтрования включала керамический фильтр, манометры, расходомеры, регулирующие краны, а также емкости для сепарата и сбора концентрата и фильтрата (рис. 2). Воду подавали в установку из емкости объемом 50 л погруж-

Основные технические характеристики керамического фильтра

Длина фильтрующего патрона	270 ± 2 мм
Диаметр фильтрующего патрона	65 мм
Масса	1,03 кг
Число патронов в установке	1
Материал корпуса	Нержавеющая сталь, полипропилен
Производительность по дистиллированной воде	0,2...0,01 м <sup>3</sup> /ч/патрон
Рабочий размер пор	0,2 мкм = 200 нм
Длина керамических трубок	180 мм
Толщина стенок керамических трубок	1 мм
Толщина слоя мембранного напыления	0,1 мм
Число керамических трубок	20/патрон
Рабочее давление	0,2...0,5 МПа
Диапазон рабочих температур	5...110 °С
Регенерация	Метод обратной продувки воздухом под давлением 6 атм или промывка моющими растворами

ным вибрационным насосом мощностью 220 Вт. Поток исходной воды поступал в фильтр, проходил через центральную перфорированную трубу и далее — в межтрубное пространство. Под действием рабочего давления вода проходила через пористый керамический элемент, образуя при этом фильтрат, который выводился через штуцер фильтра. Не прошедшая через керамические элементы вода (концентрат) выходила из фильтра через соединительную трубу. Обвязка фильтра состояла из гибкого проводника для подвода сепарата на центральный вход фильтра, гибкого проводника для отвода концентрата и металлопластиковой трубы для отвода фильтрата. Манометры были установлены на входном штуцере и выходных штуцерах. Это позволяло измерять перепад давлений в мембранном слое и в корпусе фильтра при различном расходе фильтрата и концентрата. Расходомерами измеряли общий расход воды, перекачиваемый через установку насосом, и расход фильтрата. Расход фильтрата и концентрата изменяли регулирующими кранами. Переключением кранов можно было проводить испытания в режиме замкнутого концентрата.

Исходный сепарат Верхне-Мутновской ГеоЭС имел общее содержание кремнезема  $C_t^0 = 800,0$  мг/кг, концентрацию растворенной ортокремниевой

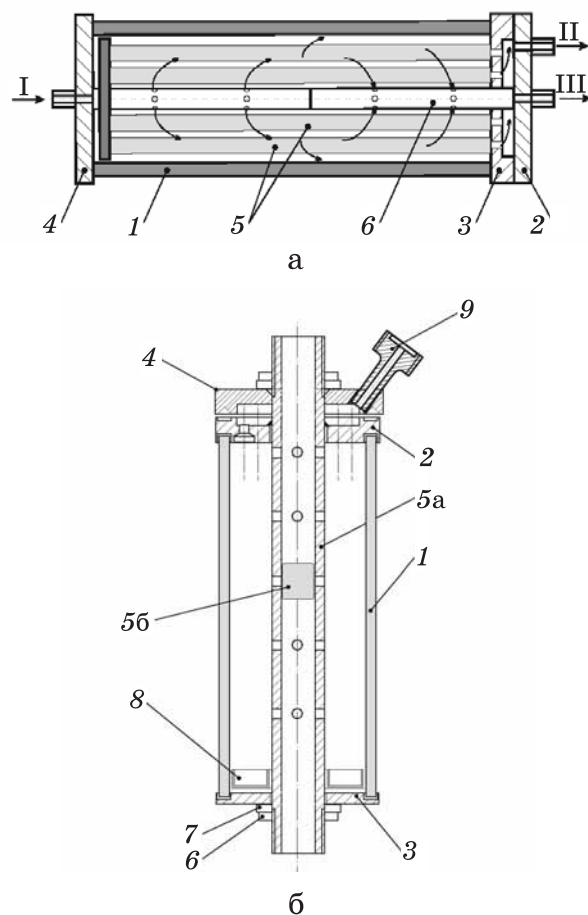


Рис. 1. Керамический мембранный фильтр. **Схема работы (а):** 1 — пластиковый корпус (полипропилен); 2 — крышка фильтрата; 3 — трубная решетка; 4 — доньшко; 5 — центральная труба; 6 — керамические трубчатые фильтрующие элементы с наружным селективным слоем (мембрана); I — подача исходного раствора; II — концентрат; III — фильтрат. **Конструкция (б):** 1 — корпус; 2 — трубная решетка; 3 — крышка; 4 — крышка фильтрата; 5а — центральная распределительная труба; 5б — втулка; 6 — гайка; 7 — шайба; 8 — стакан; 9 — штуцер

кислоты  $C_s^0 = 165,6$  мг/кг. В серии испытаний по извлечению кремнезема при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  и начальной концентрации введенных катионов  $Al^{3+}$  1...2 мг/кг общее содержание кремнезема в фильтрате понизилось до  $C_t^f = 219$  мг/кг, концентрация растворенной кремниевой кислоты была  $C_s^f = 153$  мг/кг.

Таким образом, концентрация коллоидного кремнезема  $C_c$ , равная разности  $C_t - C_s$ , уменьшилась с 634,0 до 66,0 мг/кг.

Доля извлечения кремнезема  $\varphi_s$  в фильтрате характеризует селективность по коллоидному кремнезему и по кремниевой кислоте:

$$\varphi_s = (C_t^0 - C_t^f) / C_t^0 \text{ (равна } 0,726). \quad (7)$$

Доля извлеченного коллоидного кремнезема в фильтрате  $\varphi_{cs}$  характеризует селективность мембраны по коллоидному кремнезему:

$$\varphi_{cs} = (C_{col}^0 - C_{col}^f) / C_{col}^0 \text{ (равна } 0,896). \quad (8)$$

В разных сериях испытаний при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  селективность по коллоидному кремнезему была на уровне 0,20...0,97 при различных количествах катионов  $Al^{3+}$  (от 2 до 8 мг/кг), введенных в раствор.

Изменение давления  $\Delta p$  на мембранном слое, необходимого для фильтрации объема  $Q_{GW}$ ,  $m^3/c$ , раствора через мембранный слой, составляло 0,078 МПа. Расход водного потока  $Q_{GW}$ ,  $m^3/c$ , через слой мембраны и проницаемость мембраны  $G$  при данном перепаде давления  $\Delta p$  был определен в экспериментах:

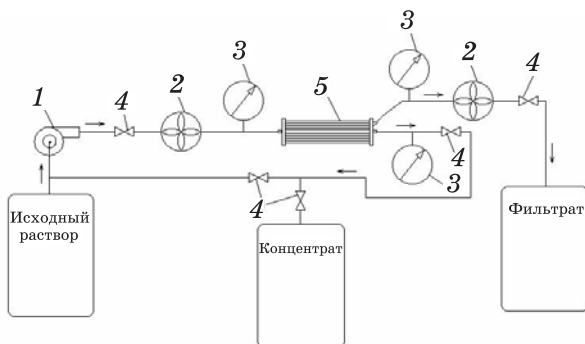


Рис. 2. Схема установки для баромембранного фильтрования: 1 — вибрационный насос; 2 — расходомер; 3 — манометр; 4 — шаровой кран; 5 — керамический мембранный фильтр

$$G = Q_{GW} / S_m, \quad (9)$$

где  $S_m$  — общая поверхность слоя мембраны в катридже,  $m^2$ .

В серии испытаний, проведенных при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  по схеме с возвратным движением раствора концентрата по кольцевой линии, были получены гидрозоли с общим содержанием кремнезема  $SiO_2$  около 1500 и 5100 мг/кг, их концентрация примерно в 2 и 6 раз находилась выше по коллоидному кремнезему, чем в исходном растворе. Средний радиус коллоидных частиц кремнезема в гидрозоле составлял около 70 нм.

Во время фильтрации с предварительным вводом коагулянтов производительность мембраны  $G$  уменьшалась, а селективность  $\varphi_{cs}$  увеличивалась со временем фильтрации в результате образования геля на поверхности мембранных трубок. Изменение  $G$  и  $\varphi_{cs}$  в зависимости от концентрации введенных в раствор катионов  $Al^{3+}$  показано в табл. 3.

Таблица 3  
Производительность и селективность мембраны в экспериментах с керамическими фильтрами

$Al^{3+}$ , мг/кг	$G$ , $m^3/m^2 \cdot ч$	$\varphi_{cs}$
2,0	0,515...0,274	0,22
4,0	0,515...0,210	0,19...0,21
6,0	0,1980	0,22
	0,0845	0,45
	0,0661	0,62
	0,0598	0,74
	0,0517	0,84
8,0	0,1150	0,68
	0,0930	0,89

Характеристики исходного сепарата, на котором проводили испытания при температуре  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , были следующими:  $pH = 9,50$ ;  $C_t^0 = 713...744$  мг/кг;  $C_s^0 = 177$  мг/кг. Температура отбора сепарата составляла  $88,3\text{ }^\circ\text{C}$ , после отбора сепарат охлаждали до  $80\text{ }^\circ\text{C}$  и проводили старение в течение 40 мин для завершения нуклеации и поликонденсации ортокремниевой кислоты и образования коллоидных частиц. После старения перед фильтрованием в сепарат вводили коагулянт — сульфат алюминия  $Al_2(SO_4) \cdot 18H_2O$ . После ввода коагулянта раствор интенсивно перемешивали.

вался. Количество введенного коагулянта составило 3 400 мг/49 кг (69,4 мг/кг), что соответствовало концентрации  $Al^{3+}$  5,6 мг/кг.

Общее содержание кремнезема в фильтрате понизилось до  $C_t^f = 284$  мг/кг. Характеристики фильтрата, полученного при 78 °С, были такими: рН = 6,42;  $C_s^f = 246$  мг/кг. Концентрация  $Al^{3+}$  в фильтрате — 0,27 мг/кг. Селективность по общему кремнезему  $\varphi_s = 0,600$ ; селективность по коллоидному кремнезему  $\varphi_{CS}$  в фильтрате, принятая с учетом растворимости аморфного кремнезема при 78 °С  $C_e = 312$  мг/кг, была практически равна 1,0.

*Эксперименты по извлечению коллоидного кремнезема ультрафильтрацией.* Эксперименты проведены на ультрафильтрационной установке при 20 °С. Установка включает ультрафильтрационную мембрану, насос, манометры, емкости для исходного раствора и фильтрата. Картридж фильтра наполнен тонкими трубчатыми волокнами, стенки которых покрыты мембранным слоем. Диаметр пор мембранного слоя 0,01...0,001 мкм равен 10,0...1,0 нм. Пакет тонких волоконных трубок в картридже имеет U-образную форму с одним концом для входа раствора и другим тупиковым. Таким образом, в картридже только один выход, для фильтрата. Плотность поверхности мембраны в объеме картриджа —  $D_{MS} = 20\,000$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Перепад давления  $\Delta p$ , необходимый для фильтрации гидротермального сепарата через мембранный слой, около 0,18...0,22 МПа, расход фильтрата — 27,0...30,6 л за час, производительность  $G = 0,003128...0,002453$  м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч. Перепад давления увеличивался в течение фильтрации до 0,30...0,42 МПа.

Концентрация кремнезема в фильтрате — 150,0 мг/кг. Таким образом, селективность ультрафильтрационной мембраны по коллоидному кремнезему  $\varphi_{CS}$  была почти 1,0, и все коллоидные частицы кремнезема были удержаны. До фильтрации общее солесодержание TDS в растворе составляло 922 мг/кг,

в фильтрате — 856 мг/кг, и только небольшая часть катионов и анионов были удержаны мембраной:  $\varphi_{TDS} = 0,0715$ . Таким образом, ультрафильтрацией можно получать раствор с высокой концентрацией  $SiO_2$  и низкой концентрацией примесей —  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+,3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ . Параметр TDS/ $C_t$  в исходном гидротермальном растворе был равен 805 (мг/кг)/709 (мг/кг) = 1,135. Этот параметр в концентрированном ультрафильтрацией растворе был 0,0471.

*Эксперименты по извлечению кремнезема обратным осмосом.* Эксперименты по извлечению кремнезема из раствора сепарата на обратноосмотическом мембранном комплексе были проведены в лабораторных условиях при температуре 20 °С и на Верхне-Мутновской ГеоЭС при 50...80 °С. Комплекс включал насос модели RO-900 с напором до 1,0 МПа, устройство для автоматического регулирования подачи насоса, адаптер для преобразования сетевого сигнала в постоянное напряжение 24 В, мембранный фильтр рулонного типа с обратноосмотической мембраной из тонкопленочного композита, манометр, емкости для исходного раствора, фильтрата и концентрата. Общая поверхность мембранного слоя — 0,3 м<sup>2</sup>, диаметр пор мембранного слоя 0,001...0,0001 мкм был равен 1,0...0,1 нм. Плотность мембранной поверхности в картридже фильтра  $D_{MS}$  составляла 468,75 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

В лабораторных экспериментах, выполненных при 20 °С, расход фильтрата — 3,5...4,5 л/ч, расход концентрата — 20 л/ч, перепад давления на мембранном слое — 0,45...0,55 МПа. Проницаемость обратноосмотической мембраны  $G = 0,0116...0,0115$  м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч. Селективность мембраны по общему кремнезему  $\varphi_s$  была 0,96, селективность по коллоидному кремнезему  $\varphi_{CS}$  — 1,0, селективность мембраны по удержанию катионов и анионов  $\varphi_{TDS} = 0,89$ . Эксперименты на второй стадии фильтрации при 20 °С показали, что молекулы кремниевой кислоты извлекались из раствора обратноосмотической мембраной.

Селективность мембранного фильтра по кремниевой кислоте составляла  $\varphi_s = 0,78...0,90$ , а по катионам и анионам  $\varphi_{TDS} = 0,83...0,94$ . Таким образом, обратный осмос может быть использован для извлечения молекул кремниевой кислоты, когда процессы ее нуклеации и полимеризации еще не завершились и коллоидные частицы кремнезема не сформированы. В экспериментах с зацикливанием концентрированного раствора были получены концентраты с содержанием кремнезема  $\text{SiO}_2$  15 600...27 300 мг/кг, которое в 20–36 раз выше, чем в исходном гидротермальном сепарате. Параметр  $TDS/C_t$  в растворе, сконцентрированном обратным осмосом, составлял 0,374.

В период проведения экспериментов на Верхне-Мутновской ГеоЭС емкость для фильтрата была помещена в термос, чтобы получался небольшой спад температуры фильтрата на втором этапе фильтрования. Таким образом, были выполнены два эксперимента на исходном горячем растворе.

В первом эксперименте температура фильтрата на первой стадии была  $62\text{ }^\circ\text{C}$ , на второй —  $55\text{ }^\circ\text{C}$ . Расход фильтрата — 10,19 л/ч, перепад давления  $\Delta p = 0,32...0,34$  МПа, проницаемость обратноосмотической мембраны  $G = 0,0339\text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ . Содержание кремнезема  $\text{SiO}_2$  в исходном гидротермальном растворе  $C_t = 718,75$  мг/кг,  $C_s = 200,0$  мг/кг, общее солесодержание  $TDS = 750$  мг/кг. Содержание кремнезема в фильтрате первой стадии  $C_t = 156,25$  мг/кг,  $C_s = 150,0$  мг/кг,  $TDS = 110$  мг/кг. В фильтрате первой стадии присутствовала только растворенная кремниевая кислота, весь коллоидный кремнезем был удержан обратноосмотической мембраной. Содержание кремнезема в фильтрате второй стадии  $C_t = 50,0$  мг/кг,  $C_s = 50,0$  мг/кг,  $TDS = 30$  мг/кг. Таким образом, характеристики обратноосмотической мембраны на первой стадии фильтрации были следующие:  $\varphi_s = 0,782$ ;  $\varphi_{TDS} = 0,853$ . На второй стадии фильтрации  $\varphi_s = 0,720$ ,  $\varphi_{TDS} = 0,727$ .

Во втором эксперименте температура фильтрата на первой стадии была  $72,0...68,8\text{ }^\circ\text{C}$ , на второй —  $58\text{ }^\circ\text{C}$ . Расход фильтрата — 8,18...7,49 л/ч, перепад давления  $\Delta p = 0,30...0,34$  МПа, проницаемость обратноосмотической мембраны  $G = 0,272...0,249\text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ . Содержание кремнезема  $\text{SiO}_2$  в исходном гидротермальном растворе  $C_t = 781,25$  мг/кг,  $C_s = 200,0$  мг/кг, общее солесодержание  $TDS = 750$  мг/кг. Содержание кремнезема в фильтрате первой стадии  $C_t = 192,2$  мг/кг,  $C_s = 186,9$  мг/кг,  $TDS = 130$  мг/кг. Содержание кремнезема в фильтрате второй стадии  $C_t = 60,0$  мг/кг,  $C_s = 59,4$  мг/кг,  $TDS = 30$  мг/кг. Таким образом, характеристики обратноосмотической мембраны на первой стадии фильтрации были следующие:  $\varphi_s = 0,753$ ,  $\varphi_{TDS} = 0,826$ . На второй стадии фильтрации  $\varphi_s = 0,687$ ,  $\varphi_{TDS} = 0,769$ .

#### *Технология извлечения кремнезема.*

При подъеме в продуктивных скважинах давление и температура теплоносителя уменьшаются, на некоторой глубине давление может быть ниже, чем давление насыщенного пара, поэтому часть жидкого теплоносителя переходит в паровую фазу. Продуктивные скважины геотермальной электростанции выносят на поверхность пароводяную смесь. В сепараторах пароводяная смесь разделяется на жидкую и паровую фазы. Паровая фаза далее поступает к паровым турбинам для получения электрической энергии. Жидкая фаза (сепарат) закачивается обратно в нижние горизонты для предотвращения истощения резервуара и экологических нарушений. Из-за риска образования твердых отложений аморфного кремнезема в скважинах, трубопроводах, теплообменниках и приборах обратная закачка проводится при повышенной температуре  $140...160\text{ }^\circ\text{C}$ . Это уменьшает эффект использования теплоносителя для энергетического производства и затрудняет извлечение полезных химических компонентов.

Если кремнезем извлекается из сепарата, возможно получение электри-

ческой энергии в бинарных энергоблоках геотермальной электростанции. Технологическая схема извлечения коллоидного кремнезема включает следующие основные стадии:

1) старение раствора гидротермального сепарата, который выходит из теплообменников бинарного энергоблока, для завершения процессов нуклеации и полимеризации молекул кремниевой кислоты и формирования частиц коллоидного кремнезема заданных размеров и концентрации;

2) добавление катионов-коагулянтов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , которые сорбируются поверхностью частиц коллоидного кремнезема и образуют связи между частицами; катионы укрупняют частицы кремнезема до размеров больших, чем диаметр пор фильтров: если размеры частиц кремнезема больше, чем поры фильтров, то нет необходимости добавлять катионы металлов;

3) фильтрование раствора через мембранный фильтр, имеющий диаметр пор, сопоставимый с размерами извлекаемых частиц кремнезема;

4) накопление концентрированного раствора с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  для получения монодисперсного золя кремнезема, который может использоваться в промышленности.

Технологическая схема извлечения кремнезема из жидкой фазы гидротермального теплоносителя следующая: после сепарации из пароводяной смеси в сепараторах жидкая фаза направляется в теплообменники бинарного энергоблока, где она интенсивно охлаждается. При этом происходит передача тепла низкокипящему органическому рабочему телу, которое подается в газовую турбину для получения электроэнергии. Время нахождения раствора в трубах теплообменника бинарного энергоблока относительно мало, и процессы нуклеации и полимеризации не успевают развиться. Когда гидротермальный раствор выходит из теплообменника бинарного энергоблока, он поступает в танк старения для завершения процессов нуклеации

и полимеризации и формирования коллоидных частиц кремнезема заданного размера. Затем производится ввод катионов металлов путем добавления раствора коагулянтов и перемешивание. После этого раствор подается насосом в мембранные фильтры. Перепад давления  $\Delta p$ , созданный насосом, должен быть достаточным для фильтрования раствора с заданным расходом  $Q_{\text{GW}}$ ,  $\text{м}^3/\text{с}$ , через мембранный слой.

При использовании обратного осмоса гидротермальный раствор может фильтроваться через мембранные фильтры без старения, потому что обратноосмотические мембраны имеют высокую селективность по молекулам кремниевой кислоты.

По технологической схеме необходимы затраты на электрическую энергию и химические реагенты (коагулянты) для очистки гидротермального теплоносителя. Расходы на электроэнергию  $E_{\text{х,EP}}$ , затраченную для работы насосов при продолжительности работы установки  $\tau$ , с, следующие:

$$E_{\text{х,EP}} = 2,777 \cdot 10^{-7} \eta_p^{-1} \Delta p_{\text{MF}} Q_{\text{GW}} \tau \alpha_E, \quad (10)$$

где  $\eta_p$  — кпд насоса;  $\alpha_E$  — стоимость 1 кВт·ч электроэнергии, долл./кВт·ч.

Затраты электрической энергии, необходимые для работы насосов, зависят от толщины и проницаемости мембранного слоя и скорости фильтрации. Затраты электрической энергии, необходимой для насоса, зависят от вязкости  $\mu$  воды ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ), температурная зависимость которой следующая:

$$\mu(t_s) = 10^{-7} \cdot 241,4 \cdot 10^{-247,8/(t - 140)}.$$

Стоимость химических реагентов  $T_R$ , используемых для коагуляции коллоидных частиц, зависит от удельного расхода реагентов  $Q_R$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ , и их стоимости  $\alpha_R$ , долл./кг:

$$E_{\text{х,R}} = Q_{\text{GW}} t Q_R \alpha_R. \quad (12)$$

*Прибыль  $Pr_{\text{BE}}$  от продажи дополнительной электроэнергии, вырабатываемой бинарным энергоблоком:*

$$Pr_{\text{BE}} = 2,777 \cdot 10^{-7} \eta_{\text{BE}} C_p Q_G (t_1 - t_2) \tau \alpha_E,$$

где  $\eta_{\text{BE}}$  — кпд бинарного энергоблока;  $C_p$  — теплоемкость водного раствора,  $\text{Дж}/\text{м}^3$ ;  $t_1^p$  — температура на входе в теплообменник бинар-



ного энергоблока;  $t_2$  — температура на выходе из теплообменника бинарного энергоблока; коэффициент полезного действия бинарных энергоблоков, которые используют гидротермальный сепарат, зависит от скорости потока воды  $Q_{GW}$ , температуры воды на входе и выходе из теплообменников, свойств органического рабочего тела.

*Прибыль  $Pr_{AS}$  от продажи аморфного кремнезема:*

$$Pr_{AS} = (1 - \beta_{CS})Q_{GW}(C_{t1} - C_{t2})\tau\alpha_{AS},$$

где  $C_{t1}$  — концентрация на входе установки для извлечения кремнезема, кг/м<sup>3</sup>;  $C_{t2}$  — концентрация на выходе из установки, кг/м<sup>3</sup>;  $\alpha_{AS}$  — стоимость порошка аморфного кремнезема, долл./кг.

Стоимость извлеченного кремнезема и водного гидрозоля зависит от их физико-химических характеристик и области промышленности, в которой извлекаемый материал может быть использован. Порошки аморфного кремнезема используются в производстве бумаги, резины, клея, красок, стекла, а также керамике и хроматографии [8]. Водные гидрозоли кремнезема используются в производстве катализаторов и синтетических цеолитов, а также полисиликатных растворов.

*Прибыль  $Pr_S$  от продажи дополнительной электроэнергии за счет устранения простоев геотермальной электростанции, необходимых для удаления твердых отложений кремнезема с внутренней поверхности оборудования:*

$$Pr_S = 0,2777N_{GP}\Delta t\alpha_E,$$

где  $N_{GP}$  — мощность геотермальной электростанции, МВт;  $\Delta t$  — продолжительность простоев на геотермальной электростанции, с.

Затраты на электрическую энергию для работы насосов, которые прокачивают сепарат через мембранный фильтр, могут снижаться за счет увеличения диаметра пор  $d_p$  мембранного слоя. При этом для того, чтобы сохранить долю извлеченного кремнезема, необходимо увеличить расход коагулянта, так как коллоидные частицы должны быть укрупнены до размеров, больших, чем размеры пор фильтров. Увеличение концентрации коагулянта приведет также к ухудшению характеристик кремнеземосодержащего материала и потере части его продажной стоимости. Диаметр пор должен выбираться таким образом, чтобы минимизировать сумму затрат на электрическую энергию и химические реагенты, а также первоначальную стоимость установки с мембранными фильтрами. Первоначальная стоимость установки зависит от стоимости элемента мембранного слоя и поверхности мембраны, необходимой для скорости потока воды  $Q_{GW}$ , м<sup>3</sup>/с.

В табл. 4 и 5 приведены экспериментальные данные для различных мембранных процессов. Эти данные могут быть использованы для проектирования мембранных установок.

Таблица 4

**Характеристики мембранных процессов, применяемых для извлечения кремнезема из гидротермального раствора**

Тип мембранного процесса	$d_p$ , мкм	$\Delta P$ , МПа	$D_{MS}$ , м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	$G$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·ч	$\Phi_{CS}$	$\Phi_{TDS}$
<i>MF</i>	0,1...0,3	0,078	182,8	0,115...0,051	0,62...0,89	0,10...0,41
<i>UF</i>	0,01...0,001	0,18...0,22... 0,30...0,42	20 000	0,00313... 0,00245	1,0	0,0715
<i>RO</i>	0,001...0,0001	0,45...0,55	468,75	0,0116... 0,0115	1,0	0,83...0,94

*Примечание:* *MF* — микрофильтрация на керамических фильтрах; *UF* — ультрафильтрация; *RO* — обратный осмос. Температура — 20 °С.

**Выводы**

Эксперименты с керамическими мембранными фильтрами показали возможность извлечения коллоидных частиц кремнезема из жидкой фазы потока гидротермального теплоносителя.

Доля извлеченного коллоидного кремнезема зависит от диаметра пор фильтров, температуры раствора, количества катионов металлов, введенных в раствор для укрупнения частиц кремнезема, и может изменяться от 0,05 до 1,0 в за-

Таблица 5

**Удельный расход электрической энергии для получения водных золь кремнезема мембранным концентрированием**

Тип мембранного процесса	$K_C$	$E_{SM}$ , кВт·ч/кг	$E_{SV}$ , кВт·ч/л
<i>MF</i>	6,80	0,098	0,00050
<i>UF</i>	17,25	0,426	0,00550
	110,00	0,252	0,02080
<i>RO</i>	20,80	0,560	0,00875
	35,82	0,521	0,01400

Примечание:  $K_C$  — степень концентрирования (соотношение 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.

висимости от этих факторов. Селективность керамических фильтров по молекулам кремниевой кислоты низкая.

Ультрамембранные фильтры имеют селективность по коллоидному кремнезему около 1,0 без предварительного добавления коагулянтов и низкую селективность по молекулам кремниевой кислоты и ионам. Поэтому с помощью ультрафильтрации можно получить раствор с высоким содержанием  $SiO_2$  и низкой концентрацией примесей —  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+, 3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ .

Обратноосмотические мембраны имеют селективность по коллоидному кремнезему около 1,0 и высокую селективность относительно молекул кремниевой кислоты. Таким образом, обратный осмос может быть использован для извлечения молекул кремниевой кислоты без старения раствора, когда ее нуклеация и полимеризация не завершились и не сформировались частицы коллоидного кремнезема.

Оптимальный режим эксплуатации мембранной фильтрационной установки определяется диаметром пор фильтров, при котором требуются минимальные затраты на электроэнергию, потраченную для работы насосов,

на коагулянты и другие реагенты, необходимые для функционирования установки.

**Ключевые слова:** гидротермальные теплоносители, кремнезем, концентрация катионов, обратноосмотический мембранный фильтр, керамический мембранный фильтр.

#### Список литературы

1. **Потапов, В. В.** Способы повышения эффективности бинарных блоков ГеоЭС [Текст] / В. В. Потапов, К. О. Поваров, В. М. Подвербный // Теплоэнергетика. — 2003. — № 10. — С. 41–48.
2. **Brown, K. L.** Manufacture of silica sols from separated geothermal water [Text] / K. L. Brown, L. G. Bacon // Proceedings of World Geothermal Congress. — 2000. — Japan : Kyushu-Tohoku. — P. 533–537.
3. **Axtmann, R. C.** Desilication of geothermal waste waters in fluidized beds [Text] / R. C. Axtmann, D. Grant-Taylor / Geothermics. — 1986. — Vol. 15. — № 2. — P. 185–191.
4. **Lin, M. S.** Mineral Recovery: A promising geothermal power production co-product [Text] / M. S. Lin, E. T. Premuzic, W. M. Zhou, S. D. Johnson // Geothermal Resources Transactions. — 2001. — Vol. 25. — P. 497–500.
5. **Crerar, D. A.** Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions [Text] / D. A. Crerar, G. M. Anderson // Chem. Geol. — 1971. — Vol. 8. — P. 107–122.
6. **Marshall, W. L.** Amorphous silica solubilities. I. Behaviour in aqueous sodium nitrate solutions: 25 — 300 °C, 0-6 molal [Text] / W. L. Marshall // Geochim et Cosmochim. Acta. — 1980. — Vol. 44. — P. 907–913.
7. **Weres, O.** Kinetics of Silica Polymerization / O. Weres, A. Yee, L. Tsao // J. Coll. Interf. Sci. — 1981. — V. 84. — №. 2. — P. 379–402.
8. **Потапов, В. В.** Химическая обработка и комплексное использование гидротермального теплоносителя [Текст] / В. В. Потапов, В. М. Подвербный, К. О. Поваров // Теплоэнергетика. — 2003. — № 1. — С. 28–36.