

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРОБЛЕМА КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Потапов В.В.¹, Горбач В.А.¹, Смывалов С.А.², Близиуков М.А.²

¹Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, vadim_p@inbox.ru

²Камчатский государственный технический университет, Петропавловск-Камчатский

Выполнен анализ литературных данных по технологическим методам извлечения химических соединений из жидкой и газовой фаз теплоносителя на различных гидротермальных месторождениях: бора, лития, хлорида натрия, углекислого газа, сероводорода, йода, брома, цинка, кремнезема и др. В результате анализа показано, что удаление кремнезема из жидкой фазы теплоносителя является необходимой стадией его комплексного использования с извлечением химических соединений.

EXTRACTION OF CHEMICAL COMPOUNDS AND THE PROBLEM OF MULTYPURPOSE USING OF HYDROTHERMAL HEAT CARRIER

Potapov V.V.¹, Gorbach V.A.¹, Smyvalov S.A.², Bliznyukov M.A.²

¹Scientific Research Geotechnological Center of FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, E-mail: vadim_p@inbox.ru

²Kamchatka State Technical University, Technological department, Petropavlovsk-Kamchatsky

Analysis of publications on technological methods of chemical compounds extraction from liquid and gas phases of heat carrier on different hydrothermal fields was done. Extraction of boron, lithium, sodium chloride, carbonic acid gas, hydrogen sulphide, iodine, bromine, zinc compounds and silica was analysed. The analysis shown that removal of silica from liquid phase of heat carrier is nesseseary stage of its multypurpos using with extraction of chemical compounds.

Анализ химического состава показывает наличие в гидротермальном теплоносителе соединений таких элементов как I, Br, Zn, Li, Mn, Hg, Cu, B, Au, Ag, Pt, Si и др.. Получение из гидротермального теплоносителя ценных компонентов в виде минерального сырья или полупродуктов исключает такие дорогостоящие процессы, как вскрытие месторождения или строительство шахты, добыча руды, ее измельчение, обогащение и процессы выщелачивания, присущие традиционным методам, связанным с добычей и переработкой твердых полезных ископаемых. Извлечение химических соединений проводится дополнительно к получению

тепловой и электрической энергии и, таким образом, способствует повышению эффективности использования теплоносителя [1]. Физико-химические характеристики теплоносителя на разных месторождениях отличаются, что требует применения технологических методов извлечения, соответствующих извлекаемому соединению и условиям извлечения. Необходим анализ существующих методов извлечения на месторождениях различного типа.

Хорошо известен пример с извлечением борной кислоты из теплоносителя месторождения Лардерелло (Италия) [2]. В 30-х годах XIX столетия компания Лардерелло приступила к разбурированию парогидротермальных месторождений с целью промышленного производства борной кислоты и буры (борнокислого натрия). В 70-х годах на парогидротермах Тосканы добывалось до 15 тыс. т различного химического сырья в год, в том числе 4400 т борной кислоты, 4000 – 5000 т буры, 620 т хлористого аммония и других соединений. Содержание борной кислоты и аммиака в конденсате пара месторождения Лардерелло H_3BO_3 – 0,15 – 0,4 г/кг пара, NH_3 – 0,15 – 0,6 г/кг пара. Хотя содержание борной кислоты в паре и незначительно, но она извлекается в больших объемах благодаря большому дебиту пара.

На гидротермальном месторождении в Турции были успешно проведены испытания лабораторных и пилотных установок для очистки теплоносителя от соединений бора [3]. Извлечение проводилось с использованием селективного материала - амберлитовой смолы Amberlit IRA 743.

Потенциально одним из самых значительных по ценности элементов гидротермального раствора является литий Li. Кимура К. выполнил успешные эксперименты по извлечению лития из гидротермального раствора с помощью мембранных устройств, иммобилизующих литий [4]. Успешные тесты по испытанию пилотной установки для извлечения лития из больших объемов раствора были также осуществлены на американском месторождении.

Мышьяк - самый проблемный элемент гидротермального раствора в связи с его влиянием на экологию окружающей среды. Удаление As из раствора должно проводиться таким образом, чтобы конечный продукт был утилизируем, иначе оно будет затратным и нецелесообразным. После удаления мышьяка в отдельных случаях становится возможным сброс отработанного теплоносителя в местные водоемы и реки, что исключает затратные мероприятия на реинжекцию. Значительные усилия по разработке техники удаления мышьяка из

гидротермального сепарата были предприняты Буиссоном Д.Х.. Буиссон Д.Х. с сотрудниками испытал пилотную установку по удалению мышьяка из сепарата на месторождениях Бродландс и Вайракей [5]. Воду обрабатывали в начале сульфатом железа для формирования хлопьев, которые сорбировали мышьяк, и одновременно гипохлоритом натрия для окисления трехвалентного мышьяка и перевода его в пятивалентный, который лучше соосаждался. Для улучшения образования хлопьев добавляли неионный флокулянт. Воду насыщали воздухом в специальном танкере и переводили в другой танкер с меньшим давлением, в котором из воды выделялись пузырьки воздуха и происходила флотация хлопьев осажденного материала на поверхность. Флотация способствовала лучшему отделению хлопьев от воды и их обезвоживанию. Расход железа, необходимый для полного осаждения пятивалентного мышьяка, составлял 11 мг/л. Мышьяк можно было извлекать из осажденных хлопьев. При подкислении воды до pH 4-5 прекращалось соосаждение кремнезема.

В геотермальном районе Исландии в юго-западной части полуострова Рейкьянес в 1977 году была запущена пилотная установка для производства NaCl. В 1983 году начал работу полукommerческий завод по выпуску соли мощностью 8000 тонн/год [6, 7]. В 1986 году к этому добавился завод по извлечению из конденсата пара диоксида углерода CO₂ мощностью 1500 тонн/год. Была изучена возможность извлечения из потока раствора силикатной грязи, применяемой в лечебных целях.

Схема обработки гидротермального раствора была следующей. Двухфазный поток при температуре 250⁰ С и давлении 4.4 МПа подавали в сепаратор, где давление снижается до 1.0 МПа, а температура до 180⁰С. Затем водный раствор переводили в двухступенчатый испаритель с принудительной циркуляцией, в котором часть раствора испаряли и его плотность увеличивалась. Сепарат на месторождении Рейкьянесс после стадии выпаривания имел химический состав (мг/кг) [7]: SiO₂ - 985, Cl - 29800, Ca - 2560, Mg - 3, Na - 15300, K - 2125, Li - 7.7, SO₄ - 62, NH₄ - 1.6, Br - 108, B - 12.4, Mn - 0.05, As - 0.10, I - 0.6, NO₂ - 0.07, NO₃ - 0.03, PO₄ - 0.18, pH = 7.6.

Воду в испарителе на первой стадии подкисляли до pH = 3.5, на второй- до pH = 2.4 для уменьшения роста отложений кремнезема в теплообменниках. Далее в открытом осадительном танкере проводили отделение кремнезема с добавлением каустической соды для повышения pH до 8.2 и ускорения слипания коллоидных частиц. После этой процедуры раствор через плоскодонный испаритель направляли

в плоскодонные емкости (тарелки) для кристаллизации, а перед этим переизбыток кремнезема удаляли из потока в циклонно-осадительной системе. Перед подачей в кристаллизационные тарелки раствор вновь подкисляли до $\text{pH} = 6.5$, а соль NaCl выделялась при дальнейшем испарении. Отсепарированный пар использовали для подкисления. Конденсат из теплообменников собирали в жидкогазовом сепараторе. Из газа, содержащего до 95% углекислого, выделяли чистый CO_2 и после сжатия производили жидкий CO_2 и сухой лед.

В Японии на геотермальной станции Отаки проведены испытания экспериментальных установок по извлечению и использованию сероводорода, входящего в состав геотермальных газов [8]. Выполнены тесты по подкислению сепарата для уменьшения скорости образования твердых отложений. Из сероводорода производили серную кислоту H_2SO_4 , которую применяли на ГеоЭС для подкисления сепарата перед реинжекцией. Подкисление содействует эффективности использования геотермального раствора и уменьшению выброса сероводорода в окружающую среду. Содержание кремнезема в сепарате в пределах 425-665 мг/кг. Концентрация кремнезема в растворе, который нуждается в подкислении до $\text{pH} = 5-5.5$ достигает 850 мг/кг, химический состав теплоносителя на японском месторождении Хатчобару таков (скв. Н-15, 276^0C): 1. сепарат (мг/кг)- SiO_2 - 977, Na^+ - 1640, K^+ - 321, Ca^{2+} - 17.3, Mg^{2+} - 0.04, Cl^- - 2710, SO_4^{2-} - 129, HCO_3^- - 32.3, Fe^{2+} - 0.02, Al^{3+} - 0.31, $\text{pH} = 7.70$; 2. газы (объемные проценты)- CO_2 - 92.5, H_2S - 5.8, N_2 - 1.2, газосодержание - 0.096 объемных процента (об.%).

В экспериментальных аппаратах серную кислоту производили тремя разными методами: 1. сжиганием сероводорода; 2. термофильным окислением сероводорода; 3. окислением сероводорода в биохимическом реакторе.

Установка по сжиганию сероводорода состояла из адсорбционно-десорбционных камер (PSA), камеры сжигания, конвертера и газопромывочной камеры. Начальная смесь газов содержала 0.7-1.3 об.% H_2S , 30-50 об.% CO_2 , N_2 , O_2 . Сероводород в камерах PSA адсорбировался неорганическим материалом (цеолитом, глиноземом), реактивировался после снижения давления и подавался в камеру сжигания, где окислялся до SO_2 . Время цикла адсорбция-десорбция составляло около 100 секунд. В конвертере с ванадиевым катализатором SO_2 переводили в SO_3 , который затем в газопромывочной камере абсорбировался водным раствором и превращался в кислоту H_2SO_4 . Начальное содержание H_2S в смеси составляло 0.94 об.%, скорость подачи смеси - $12.25 \text{ Nm}^3/\text{час}$, концентрация H_2S после цикла

адсорбция-десорбция - 6.0-16.8 об.% и объем смеси - 0.6 Нм³/час. Концентрация сероводорода в ушедших газах снижалась до 500 мл/м³. Скорость производства кислоты H₂SO₄ первым методом составляла 280-320 г/час, эффективность сжигания H₂S до SO₂ почти 100 % (при температуре выше 550⁰С), эффективность перевода SO₂/SO₃ и абсорбции SO₃ - не более 90%.

При термофильном окислении использовали сероокисляющие бактерии (*Sulfolobus*), в третьем методе - бактерии-окислители *Thiobacillus thioararus*. Наиболее перспективный метод использования геотермальных газов на Отаки - первый, который ближе к традиционному способу производства серной кислоты. Тем не менее, биохимический метод получения серной кислоты с использованием *Thiobacillus thioararus* получил существенное развитие в работах. На японском месторождении Отаки испытан пилотный водный биореактор. В нижнюю часть реактора подавали неконденсирующиеся гидротермальные газы ГеоЭС. Бактерии осуществляли реакции окисления растворенного в воде сероводорода в соответствии с уравнениями:



Коэффициент извлечения сероводорода в таком биореакторе составлял более 90%, подкисленная вода соответствовала 0.1 Н раствору серной кислоты. Раствор H₂SO₄, полученный биохимически из гидротермального сероводорода, использовали затем для подкисления сепарата станции для снижения скорости роста твердых отложений.

Среди 20 — 30 химических элементов, которые было бы рентабельно извлекать из термальных вод, пока только йод и бром добываются на промышленной основе. В России разведаны и утверждены эксплуатационные запасы 9 месторождений термальных йодобромных вод [2].

Значительная часть термальных месторождений с высоким процентом йода не используется из-за их высокой щелочности. Нафтеновые кислоты, щелочные соли органических кислот и примесь нефти также отрицательно сказываются на процессах получения йода и брома из термальных вод.

Йодобромные воды, как правило, обогащены стронцием, и при существующей технологии можно организовать промышленное производство этого элемента из практически бесплатного сырья — сбросных вод после извлечения йода и брома.

На термальных рассолах Челекенского йодобромного месторождения в

Западной Туркмении много лет работает завод, где эксплуатируется 12 водоносных горизонтов. Термальные рассолы в настоящее время выводятся на поверхность 150 скважинами. Некоторые из них работают на самоизливе, но большинство переведено на насосную откачку. Ранее все скважины, пробуренные на глубины от 300 до 2500 м, самоизливали, а отдельные давали огромный дебит 1—2 тыс. м³/сутки.

Кроме высокого содержания йода (26,3 мг/л) и брома (578,7 мг/л) в термальных рассолах находится целый ряд других компонентов. Л. М. Лебедев и И. Б. Никитина провели химический анализ челекенских рассолов 11-ти горизонтов и обнаружили в них высокое содержание микрокомпонентов (мг/л) [9]: лития — 7,8, рубидия — 0,65, свинца — 3,24, цинка — 3,7, меди — 2,4, кадмия — 1,48, мышьяка — 0,36, стронция — 715.

Если исходить из среднегодового дебита скважин, то за один год, по предварительным данным, выбрасывается в море (т): лития — более 100, рубидия — около 10, свинца — 300 — 350, цинка — 48 — 50, меди — 24—35, кадмия — 18 — 24, мышьяка — 6 — 8, стронция — 7200. Челекенские термальные воды представляют собой пример проявления мощных современных рудообразующих гидротерм.

Уникальными потенциальными возможностями по извлечению минералов обладает геотермальное месторождение Солтон-Си, США. В долине Империл глубокой скважиной были вскрыты углекислые термальные рассолы (более 400 г/л) с температурой 270⁰С, высоким содержанием калия, лития и тяжелых металлов. Во время пробной откачки в водоотводящих трубах из рассола выпал осадок со значительной концентрацией серебра, меди, золота и некоторых других рассеянных элементов. В период откачки каждый месяц приходилось прочищать трубы от мощных слоев осадков, состоящих преимущественно из аморфного вещества с высоким фоном железа. По данным анализа, содержание серебра составляло 9277 г/т рассола, или почти 1,2%, а содержание золота — 3,12 г/т. Потенциал месторождения около 2,5 тонны в сек.

Несколько фирм заинтересовались геотермальными рассолами. Их внимание привлекал вопрос получения электрической энергии с одновременным извлечением на первое время калия и лития. Было подсчитано, что только из одной скважины можно получать 1 тыс. т солей калия в сутки.

В работах Маймони А. [10] и Вернера Х.Х. [11] сделана оценка производительности комбинированного энерго-минерального завода мощностью 1000 МВт, основанная на ресурсах месторождения. Стоимость ценных соединений

при извлечении из раствора может значительно превысит прибыль от продажи электроэнергии. Такой завод способен удовлетворять от 14 до 31 % нужд США в марганце и давать значительные количества цинка, свинца, лития, ценных металлов.

Суперминерализованный раствор на месторождении Солтон-Си имеет следующий химический состав (скважина Sinclair No.4, мг/кг) [29]: SiO₂ - 506, NH₃ - 440, Li - 245, K - 14300, Rb - 25, Mg - 68, Sr - 600, Mn - 1260, Fe - 1300, Cu - 3, Zn - 500, B - 300, Pb - 90, As - 7, Ag - 0.5, Au - 0.1, Pt - 0.06, общее солесодержание- 294 г/кг, pH = 5.2. При цене на электроэнергию 6 центов/кВт·час стоимость проданной энергии будет составлять US\$ 394 миллион/год, а потенциальная прибыль от продажи минеральных компонентов без учета лития- US\$ 500-1500 миллионов/год. В табл. 1 представлены результаты расчета потенциальных возможностей энерго-минерального завода на Солтон-Си. Для ценных металлов расчеты дали следующие результаты (извлечение - т/год, потребление в США - т/год, рыночная стоимость полученного продукта US\$ миллионов/год): Ag - 4.2, 99, 38; Au - 0.8, 3.0, 341; Pt - 0.5, 2.2, 206.

Таблица 1. Оценка минерального потенциала Солтон-Си. 1 - химическое соединение; 2 - потенциал по извлечению, тыс. т/год; 3 - потребление США, тыс. т/год, 1980 г.; 4 - рыночная стоимость потенциального продукта, US\$ миллион/год, 1981 г.; н.о. - возможности рынка США по данному соединению не определены.

1	SiO ₂	NH ₃	Li	Mn	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb	Se
2	135	117	65	335	346	0.8	133	6	24	0.7
3	н.о.	15800	4.7	1061	69400	3902	920	53	1100	0.4
4	4.6	27.1	1075	648	97	н.о.	135	90	19	6

На Солтон-Си проведены испытания пилотных установок и лабораторные эксперименты по извлечению минералов из геотермального раствора. Изучались следующие методы извлечения: 1. отдельное осаждение гидратированных оксидов железа и марганца, цинка, свинца после добавления извести; 2. обработка раствора сероводородом и отдельное осаждение сульфидов в соответствии с возрастанием растворимости в ряду Ag, Pb, Zn, Fe и Mn; 3. использование цементации при электролизе или восстановлении металлическим железом для получения Ag, Cu, Pb, Sn. На основе анализа ситуации на Солтон-Си сделан вывод о необходимости комбинированного подхода к извлечению соединений с использованием преимуществ каждого метода [10, 11].

Фирма CalEnergy с проектом в 200 миллионов долларов в 1999 году

запланировала производить на Солтон-Си до 30000 тонн чистого цинка ежегодно (99.99% - Zn) [12]. Оборудование, используемое в проекте должно обеспечивать полученному цинку самую низкую стоимость в мире, так как цинк получен в результате извлечения из высокотемпературного геотермального теплоносителя.

Завод по производству цинка начал функционировать в 2002 году, на его работу расходуется 20 МВ энергии из 49 МВ-го энергоблока стоимостью 150 миллионов долларов. Оборудование извлечения цинка использует комбинацию уже существующих технологий, измененных для решения данной задачи: ионообмен, жидкостную экстракцию и электролиз [12].

Технология следующая: сепарат с температурой менее 116°C сначала пропускают сквозь ионообменник, подобный тому что используют для смягчения воды, но модифицированный органическими молекулами, специально предназначенными для оцинковывания при необходимых условиях. После этой стадии раствор прокачивают в аппараты следующей стадии, на которой в ходе процесса жидкостной экстракции трансформирует результирующий хлорид цинка в цинковый сульфат. Раствор с сульфатом цинком проводится поперек электролитических ячеек, отделяющих молекулы сульфата от цинковых атомов [12].

На выходе получают почти чистый цинк. За 24 часа вырастает слой металла, вынесенный на больших катодах толщиной он около 6 – 8 мм. Далее металл переплавляют в слитки и затем реализуют. Конечный продукт фирмы-производителя - специальный высококачественный цинк, более чем 99-процентной чистоты и готовый к производству без дальнейшей необходимой обработки [12].

Продолжаются поиски других потенциально выгодных продуктов извлечения на Солтон-Си. Они включают марганец, литий, бор, и небольшие количества благородного металлов. Но наиболее существенным по количеству является кремнезем. В новой научно-исследовательской работе, компания ищет экономически выгодные методы преобразования осажденного кремнезема в продаваемый продукт. Наиболее значительные исследовательские работы по разработке технологии извлечения и использования геотермального кремнезема проведены на месторождениях Новой Зеландии, Мексики, Исландии и США.

На ГеоЭС Вайракей и Каверау в Новой Зеландии есть опыт получения на коммерческой основе геотермального кремнезема, который по физико-химическим характеристикам приближается к синтетическому кремнезему, применяемому в производстве высококачественной бумаги, и вполне конкурентоспособен с ним [13,

14]. Содержание кремнезема SiO_2 в сепарате новозеландских скважин доходит до 1000 мг/кг. Мощность ГеоЭС на Каверау - 157 МВт. Извлечение кремнезема по проектным расчетам [13, 14] позволит получать дополнительно до 16 МВт электрической и до 180 МВт тепловой энергии за счет снижения температуры реинжекции со 130 до 40°C . Для этого поток сепарата с расходом 3500 т/час = 972.2 кг/с направляется в систему первичных теплообменников бинарной установки, где его температура понижается со 130 до 87°C , 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. Падение температуры сепарата при этом предполагается незначительным - с 87 до 85°C . Кремнезем извлекается в ценной форме и его физико-химические характеристики соответствуют требованиям, предъявляемым к силикатным добавкам при производстве бумаги высокого качества.

Осажденный кремнезем обладает достаточной чистотой, химический состав высушенного кремнезема на Вайракей был следующим [14] (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 $\text{m}^2/\text{г}$. Потенциальная мощность по производству геотермального кремнезема на Вайракей 7500 т/год, на Каверау - 3000 т/год, что обеспечит прибыль на Вайракей - US\$9750000/год и на Каверау - US\$3900000/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°C . Теплая речная вода используется затем для поддержания температуры в прудах с креветками. В итоге сепарат охлаждается до температуры 40°C и закачивается в резервуар через реинжекционные скважины. Подобная схема получения дополнительной электрической и тепловой энергии за счет понижения температуры реинжекции при наличии технологии извлечения кремнезема может быть реализована на любом высокотемпературном гидротермальном месторождении.

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 \$18000000/год. Количество лития, которое планируется извлекать - 300 т/год [14]. На Вайракей после снижения

концентрации вредной примеси мышьяка сепарат можно сбрасывать в реку вместо реинжекции [14]. Пилотные установки по извлечению лития и мышьяка прошли успешное испытание [14]. С учетом этого получит развитие комплексный (интегрированный) подход к использованию добытого геотермального теплоносителя, что повышает его стоимость [14].

В работе Уртадо, Меркадо и Гамино Х. [15] 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. Суммарная мощность по производству электрической энергии на станциях Сьерро-Прието составляет 620 МВт, суммарный расход потока сепарата 1667 кг/с = 6000 т/ч, общее содержание кремнезема в растворе сепарата достигает 1000-1200 мг/кг.

Химический состав гидротермального раствора формируется в результате смешения морской воды и речной воды Колорадо и взаимодействия с высокотемпературными породами геотермальной системы. Типичный химический состав сепарата следующий (скважина М-25, мг/л): Na - 7777, K - 1863, Ca - 404, Li - 26, Cl - 14488, B - 21, HCO₃ - 90, SiO₂ - 1138, общая минерализация- 23588. Весь поток сепарата отправляется в естественный водоем площадью 16 км², где часть воды испаряется. Реинжекция на Сьерро-Прието не проводится из-за высокого риска появления отложений в скважинах, хотя необходимость реинжекции для поддержания давления в резервуаре существует.

Схема обработки на пилотной установке включала следующие стадии: 1. выпаривание добытого сепарата при атмосферном давлении; 2. старение раствора до появления коллоидных частиц; 3. добавление извести и быстрое перемешивание; 4. осаждение кремнезема и осветление раствора. Оборудование, использованное в схеме, имело следующие конструкционные параметры.

На Сьерро-Прието проведены два теста: первый - длительностью 50 ч, второй - 70 ч. Расход извести СаО, необходимый для осаждения коллоидного кремнезема и снижения общего содержания до растворимости аморфного кремнезема, составлял 30 мг/л. Этого расхода было достаточно для того, чтобы обеспечить снижение содержания коллоидного кремнезема до уровня 10-30 мг/л.

В Новой Зеландии Розбаумом Х.П. и Андертоном Б.Х [16] была испытана пилотная установка для осаждения кремнезема из гидротермального сепарата

аналогичная той, что испытана в Мексике. На месторождениях Вайракей и Бродландс изучали удаление из раствора коллоидного и мономерного кремнезема при добавлении гашеной извести: до 400 мг/кг CaO в Вайракей и до 700 мг/кг в Бродландс. Содержание кремнезема в сепарате Вайракей было порядка 550-650 мг/кг, в сепарате Бродландс - до 1000 мг/кг. Кремнезем при этом осаждался в виде геля гидратированного силиката кальция, с весовым содержанием твердой фазы до 30%. При высушивании гель переходил в тонкодисперсный аморфный порошок с плотностью 0.2 г/см³ и отношением SiO₂/CaO около 1.7. Схема обработки на пилотной установке включала старение раствора при температуре 90⁰C, добавление гашеной извести и отделение геля в танкере осадителя.

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. Добавление извести приводило к соосаждению мышьяка As, концентрация которого в сепарате Вайракей и Бродландс составляет 3-5 мг/кг. Предварительное окисление мышьяка до пентавалентного состояния способствовало почти полному его удалению из сепарата [].

Зависимость между количеством добавленной в раствор извести CaO и остаточным общим содержанием C_t кремнезема SiO₂ в растворе, который подвергался нагреву до 90⁰C и старению, была следующей (мг/кг): 0 мг/кг CaO - 660 мг/кг SiO₂, 50 - 655, 100 - 448, 200 - 310, 400 - 110, 700 - 41, 1000 - 7. Мышьяк соосаждался вместе с кремнеземом. Для полного удаления мышьяка требовалось добавление 1000 мг/кг CaO. При предварительном окислении трехвалентного мышьяка до пентавалентного состояния необходимое количество извести снижалось до 400 мг/кг. В тестах с пилотной установкой окисление мышьяка до пентавалентного состояния проводилось добавлением в раствор гипохлорита натрия.

Результаты химического анализа обработанного сепарата и осажденного материала показали, что добавление извести CaO в сепарат Вайракей в количестве 410 мг/кг на пилотной установке приводило к уменьшению концентрации кремнезема SiO₂ в сепарате с 560 до 100-87 мг/кг. Показатель pH сепарата увеличивался значительно: с 7.6 до 11.4. Концентрация CaO в сепарате после обработки была 216 мг/кг. Отношение SiO₂/CaO в высушенном осадке при расходе извести 410 мг/кг составило 1.55, плотность высушенного осадка была 0.16 г/см³.

В Бродландс при расходе извести 685 мг/кг содержание мышьяка уменьшалось с 4.3 до 2.0 мг/кг. При этом предварительное окисление мышьяка до пятивалентного состояния гипохлоритом натрия повышало количество осажденного мышьяка: при расходе гипохлорита 10 мг/кг концентрация мышьяка уменьшилась до 1.7 мг/кг, при расходе гипохлорита 20 мг/кг остаточная концентрация As составила 0.9 мг/кг. При расходе извести CaO 1100 мг/кг в Бродландс достигалось практически полное осаждение мышьяка до остаточной концентрации 0.1 мг/кг без предварительного его окисления гипохлоритом. В промышленном варианте установки по соосаждению SiO₂ и As для окисления мышьяка предпочтительнее будет использовать хлор вместо гипохлорита [16].

Установлено, что оптимальный расход извести для обработки сепарата в Вайракей составляет 400 мг/кг с предварительным окислением мышьяка. Обработка в таком режиме приводила к удалению 90% мышьяка из раствора и прекращению образования твердых отложений кремнезема из сепарата, что делает возможным его использование как источник тепла. В Бродландс оптимальный расход извести CaO с предварительным окислением гипохлоритом составлял 700 мг/кг, что обеспечивало удаление 80% мышьяка и стабилизацию роста твердых отложений в скважинах и теплооборудовании.

Типичный химический анализ высушенного осадка при расходе извести CaO 685 мг/кг был следующий (весовые проценты после сушки геля при 105 °C): SiO₂ - 47.0, CaO - 28.0, As - 0.19, CO₂ - 6.7, NaCl - 2.3, Mg - 0.3, Fe - 0.04, SO₄ - 0.18. Удельная поверхность порошка была 110 м²/г. Как показал рентгенофазовый анализ, порошок - аморфный с небольшой долей кристаллического карбоната кальция. Прокаливание при 900°C приводило к переходу аморфной структуры в кристаллический волластонит CaSiO₃. Прокаливание других аморфных образцов силиката кальция при 900°C также приводило к переходу в волластонит. Образцы с высокой долей SiO₂ после прокаливания содержали некоторую долю кристобалита, образцы с низкой долей SiO₂ – силикат кальция.

Высушенный кальций-силикат подходит для изготовления обоев и других покрытий, при этом небольшое содержание мышьяка в материале 0.2 вес.% не будет препятствием для такого производства. Использование осажденного силиката кальция в качестве добавки для производства красителей и резины, вероятно, будет затруднено из-за присутствия As. Небольшая область применения силиката кальция после прокаливания до 900°C и перехода в волластонит существует в производстве

керамики. Кальций-силикат можно также применять в строительной промышленности как сырье для производства цемента, а также при производстве удобрений.

В работе Гудмандссона и Эйнарссона [7] приведена схема работы завода геохимикатов в Рейкьянесе (Исландия) с извлечением из гидротермального сепарата соли NaCl и кремнезема. Особенностью техники извлечения кремнезема в этой схеме является применение электромагнитного поля, которое позволяет снизить расход щелочи NaOH на обработку сепарата перед осаждением кремнезема, повысить скорость его осаждения после обработки и количество осажденного материала. Гидротермальный раствор проходит несколько стадий выпаривания в сепараторе и затем в двухступенчатом испарителе так, что плотность раствора возрастает до 1.09 г/см^3 , а общее содержание кремнезема после испарителя - 2700 мг/л. Раствор направляют в открытый осадительный танкер, в который поступает рециркуляционный поток свежесосажденного шлама кремнезема, подщелоченный NaOH. В осадительном танкере pH раствора после смешения с рециркулирующим шламом повышается до 8.2. Из осадительного танкера раствор подают в плоскодонный испаритель и затем - в плоские емкости для извлечения NaCl, в которых дополнительно осаждается еще некоторое количество кремнезема [7].

На заводе в Рейкьянесе в 1985 и 1986 годах были проведены тесты с подключением электромагнитного аппарата к рециркуляционному потоку шлама кремнезема. Помимо подщелачивания шлам проходил обработку в постоянном электрическом и магнитном полях, направленных перпендикулярно друг другу. Электромагнитный аппарат подключали к рециркуляционному потоку шлама в открытом осадительном танкере и в циклонной осадительной системе [7]. Было установлено, что при использовании электромагнитного поля необходимая для быстрого осаждения кремнезема величина pH становится ниже, достигая 7.3-7.8 вместо 8.2. Расход щелочи соответственно снижался в два раза. Количество извлеченного кремнезема при этом увеличивалось. Использование электромагнитного поля приводило к росту скорости оседания частиц кремнезема. В осадительном танкере скорость оседания возрастала 1.3 см/мин до 7.1-7.9 см/мин при 100°C и до 3.4-4.6 см/мин при 40°C по сравнению с раствором, который только подщелачивался. Рост скорости оседания частиц позволяет уменьшить размеры оборудования. Кроме того, в растворе, обработанном в электрическом и магнитном

полях, возросла скорость полимеризации [7]. Гудмандссон и Эйнарссон для объяснения полученных результатов высказали предположение, что электрические и магнитные поля могут разрушать двойной электрический слой вокруг коллоидных частиц кремнезема и потому уменьшать влияние отрицательного поверхностного заряда ответственного за низкую скорость полимеризации [7].

Выводы

Извлечение химических соединений из сепарата высокотемпературного теплоносителя требует предварительного извлечения кремнезема, так как он загрязняет поверхность сорбента и внутреннюю поверхность аппаратов технологической линии извлечения. Таким образом, удаление кремнезема из сепарата – обязательная часть технологии извлечения химических соединений на Солтон-Си и других высокотемпературных месторождениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Потапов В.В.** Коллоидный кремнезем в высокотемпературном гидротермальном растворе. Владивосток: Дальнаука, 2003. 217 с.
2. **Дворов И.М.** Геотермальная энергетика. М.: Наука, 1976. 192 с.
3. **Recepoglu O., Beker U.** A preliminary study on boron removal from Kizildere/Turkey geothermal waster water. *Geothermics*, 1991, v. 20, № 1/2, pp. 83-89.
4. **Kimura K., Sakamoto H., Kitazawa S., Shono T.,** Novel lithium-selective ionophores bearing an easily ionizable moiety. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1995, 4, pp. 669-670.
5. **Buisson D.H., Rothbaum H.P., Shannon W.T.** Removal of arsenic from geothermal discharge waters after absorption on iron floc and subsequent recovery of the floc using dissolved air flotation. *Geothermics*, 1979, v. 8, pp. 97-110.17.
6. **Kristiansson I.** Commercial production of salt from geothermal brine at Reykjanes, Iceland. *Geothermics*, 1992, v. 23, No. 5/6, pp. 765-771.
7. **Gudmundsson S.R., Einarsson E.** Controlled silica precipitation in geothermal brine at the Reykjanes geo-chemicals plant. *Geothermics*, 1989, vol.18, No.1/2, pp.105-112.
8. **Hirowatari K., Syunji K., Izumi J., Takeuchi K.** Production of sulfuric acid from geothermal power station exhausted gas for use in scale prevention. *Proceedings of the World Geothermal Congress, 1995, Florence, Italy*, pp. 2445-2450.
9. **Лебедев Л.М., Никитина И.Б.** Особенности химического состава и рудоносность гидротерм Челекена. *ДАН*, 1968, т. 183, № 2. С. 439-441.
10. **Maimoni A.** Minerals recovery from Solton Sea geothermal brines: a literature review and proposed cementation process. *Geothermics*, 1982, vol.11, No.4, pp.239-258.
11. **Werner H.H.** Contribution to the mineral extraction from supersaturated brines, Salton Sea area, California. *Geothermics*, 1970, Issue 2, pp. 1651-1655.
12. **Clutter T.J.** Mining economic benefits from geothermal brines. *GHC bulletin*, 2000, p. 1-3.
13. **Harper R.T., Thain I.A., Johnston J.H.** Towards the efficient utilisation of geothermal resources. *Geothermics*, 1992, v. 21, No. 5/6, pp. 641-651.
14. **Harper R.T., Thain I.A., Johnston J.H.** An integrated approach to realise greater value from high temperature geothermal resources: a New Zealand example. *Proceedings of the World Geothermal Congress, 1995, Florence, Italy*, pp.2853-2858.
15. **Hurtado R., Mercado S., Gamino H.** Brine treatment test for reinjection on Cerro Prieto geothermal field. *Geothermics*, 1989, vol.18, №1/2, pp.145-152.
16. **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.*