

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

**В.В. Потапов, В.Н. Зеленков, В.А. Горбач,
В.Н. Кашпура, Г.М. Мин**

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ МЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
д.т.н. Г.В. ТЕРПУГОВ

УДК 54.052
ББК 24.6; 31.64
П 64

Рецензенты: Л.М. Антипин, А.Е. Харлов

**Потапов В.В., Зеленков В.Н., Горбач В.А.,
Кашпура В.Н., Мин Г.М.**

П 64 Извлечение коллоидного кремнезема из гидротермальных растворов мембранными методами – М.: РАЕН, 2006. – 228 с.
ISBN 5-94515-033-9

В монографии содержатся данные лабораторных экспериментов и испытаний установок с мембранными фильтрами по извлечению коллоидных частиц кремнезема из гидротермальных растворов. Выполнен обзор методов извлечения кремнезема из гидротермальных растворов, включающий методы, использующие фильтрационные процессы: ультрафильтрацию, микрофильтрацию, обратный осмос и псевдооживленный слой. Приведены основные типы мембранных аппаратов для очистки водных сред. Эксперименты по извлечению коллоидных частиц кремнезема сопровождались определением размеров частиц методом динамического светорассеяния. Исследована селективность мембранных слоев по коллоидным частицам кремнезема при различных температурах, рН раствора и концентрации введенных катионов металлов. Мембранным фильтрованием получены концентраты в виде стабильных водных гидрозолей кремнезема с содержанием SiO_2 , значительно превышающим начальное. Монография может быть полезна специалистам ряда областей: химической технологии, энергетики, по технологиям очистки воды, водоснабжения и водоотведения.

УДК 54.052
ББК 24.6; 31.64

ISBN 5-94515-033-9

© Текст. Авторы, 2006
© Оформление. РАЕН, 2006

СОДЕРЖАНИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1.	
Методы извлечения химических соединений из гидротермального теплоносителя	7
1.1. Технологические принципы использования гидротермального теплоносителя для получения электрической и тепловой энергии и минерального сырья.....	7
1.2. Методы промышленного извлечения химических соединений из гидротермального теплоносителя и их утилизации.....	17
1.3. Методы утилизации кремнезема, извлеченного из гидротермального теплоносителя	32
1.4. Применение фильтрационных устройств для извлечения коллоидного кремнезема из жидкой фазы теплоносителя	40
1.5. Принципы работы мембранных устройств, используемых для водоочистки	50
1.6. Математическое описание гидродинамических процессов в мембранных аппаратах.....	89
Выводы ..	102
ГЛАВА 2.	
Определение размеров коллоидных частиц кремнезема в гидротермальном растворе методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС).....	104
2.1. Метод фотонной корреляционной спектроскопии.....	105
2.2. Измерение радиусов коллоидных частиц кремнезема в водном растворе сепарата скважин Мутновского месторождения методом ФКС	120
2.3. Измерение радиусов коллоидных частиц кремнезема в водном растворе сепарата скважин Паужетского месторождения методом ФКС	128
Выводы ..	135
ГЛАВА 3.	
Эксперименты по извлечению коллоидного кремнезема из гидротермального раствора мембранными фильтрами	137
3.1. Исследование кинетики нуклеации и полимеризации ортокремневой кислоты (ОКК) с образованием коллоидных частиц кремнезема.....	137
3.2. Измерение радиусов агрегатов коллоидных частиц кремнезема, образованных в результате ввода катионов металлов после фильтрации через мембранные фильтры.....	143

3.3. Эксперименты по извлечению коллоидных частиц кремнезема с использованием мембранных фильтров и вводом катионов Al^{3+} и Fe^{3+}	150
Выводы ..	159
ГЛАВА 4.	
Эксперименты по извлечению коллоидного кремнезема из гидротермального раствора на установке баромембранного фильтрования (БМФ)	162
4.1. Характеристики керамических мембранных фильтров	162
4.2. Установка для баромембранного фильтрования	170
4.3. Результаты экспериментов по изучению проницаемости мембранного слоя	173
4.4. Определение проницаемости и селективности мембранного слоя по коллоидному кремнезему в гидротермальных растворах при различных концентрациях катионов Al^{3+}	177
4.5. Результаты экспериментов по концентрированию коллоидного кремнезема в гидротермальных растворах с применением мембранных фильтров	193
4.6. Результаты экспериментов по извлечению коллоидного кремнезема из гидротермальных растворов при температуре $80^{\circ}C$	201
Выводы ..	203
Глава 5.	
Технологическая схема мембранного извлечения коллоидного кремнезема из гидротермальных теплоносителей	205
5.1. Принципиальная технологическая схема извлечения кремнезема	205
5.2. Промышленное использование аморфных кремнезёмов и потребности современного рынка	207
5.3. Принципы экономического обоснования технологии извлечения коллоидного кремнезема баромембранным фильтрованием	212
Выводы ..	218
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	219
ЛИТЕРАТУРА	221

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время использование энергетического и минерального потенциала высокотемпературных гидротермальных теплоносителей отличается низкой эффективностью. Это связано с повышенным содержанием теплоносителей, которое составляет от 1,0–2,5 до 20–30 г/кг, а в рассолах достигает 100–300 г/кг. В результате этого производство энергии и извлечение химических соединений осложнено образованием твердых отложений из потока жидкой фазы теплоносителя (гидротермального сепарата) в технологических аппаратах, скважинах, трубопроводах и теплооборудовании. Одна из самых сложных проблем – образование отложений кремнезема, возникающих в результате гетероадагуляции коллоидных частиц кремнезема из потока раствора на стенках труб.

В связи с этим необходима разработка методов извлечения коллоидного кремнезема из гидротермального раствора и утилизации извлеченного аморфного кремнеземсодержащего материала в различных отраслях промышленности в зависимости от его физико-химических характеристик.

Экономическая целесообразность проектов извлечения кремнезема обусловлена комплексным использованием гидротермального теплоносителя в энергоминеральном производстве. Очистка теплоносителя от коллоидного кремнезема обеспечит очистку теплоносителя, получение дополнительного количества электрической и тепловой энергии и, одновременно с этим, минерального сырья в виде аморфного кремнезема, что повысит эффективность использования теплоносителя.

Применение мембранных методов для решения указанной задачи имеет ряд преимуществ. Во-первых, баромембранное фильтрование позволяет получить аморфный кремнезем с пониженной концентрацией примесей, которая не достигается применением коагулянтов. Во-вторых, становится возможным получение мембранным концентрированием водных гидрозолей кремнезема, – еще одного вида минерального сырья в дополнение к твердому аморфному кремнезему.

В России актуальность данной работы объясняется вводом в действие на Мутновском гидротермальном месторождении Верхне-Мутновской ГеоЭС (12 МВт) и двух первых блоков Мутновской ГеоЭС (50 МВт = 2×25 МВт). Ведется проектирование бинарных энергоблоков в сопровождение к действующим энергоблокам Мутновских ГеоЭС и Паужетской ГеоЭС (6 МВт).

Извлеченный кремнеземсодержащий материал в зависимости от физико-химических свойств может быть утилизирован как минеральное сырье в химической, силикатной и других областях промышленности: как добавка для улучшения характеристик бумаги для печати, фотобумаги, резины, пластмасс, красок, цемента; как базовый материал при производстве керамики, сорбентов, катализаторов, синтетических цеолитов, клея, стекла, кирпича, буровых материалов, адгезивных средств, антикоррозионных веществ, удобрений для почвы; в случае извлечения в суперчистом виде в хроматографии и для производства чипов электронных устройств. Водные гидрозолы кремнезема могут быть сырьем для производства катализаторов, синтетических цеолитов и полисиликатов.

ГЛАВА 1.

МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

В гидротермальном теплоносителе присутствуют соединения химических элементов, являющихся минеральным сырьем. Получение из гидротермального теплоносителя ценных компонентов исключает дорогостоящие процессы, присущие традиционным методам горного производства добычи и переработки твердых полезных ископаемых. Извлечение химических соединений проводится дополнительно к получению тепловой и электрической энергии и, таким образом, способствует повышению эффективности использования теплоносителя. Физико-химические характеристики теплоносителя на разных месторождениях отличаются, что требует применения соответствующих технологических методов извлечения. С учетом этого обстоятельства необходим анализ существующих методов извлечения на месторождениях различного типа.

1.1.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Для выработки электрической энергии за счет глубинного тепла Земли в настоящее время используются в основном высокотемпературные геотермальные месторождения в районах активного вулканизма.

Электрическая энергия, получаемая от глубинного тепла Земли, обладает самой низкой стоимостью по сравнению с электроэнергией, вырабатываемой тепловыми и атомными электростанциями. Каждое геотермальное месторождение, используемое для получения электрической энергии, имеет свои особенности [1].

Гидротермальная система занимает участки в верхних частях земной коры, где наблюдаются аномально высокие величины температуры

и теплового потока. Тепловой источник системы представляет собой интрузию магматического расплава с различной степенью кристаллизации. Породы, окружающие интрузию, имеют проницаемость достаточно высокую для возникновения свободной конвекции пароводяного теплоносителя, основным источником которого являются метеорные воды [2]. Высокотемпературные жидкофазные гидротермальные системы характеризуются тем, что теплоноситель в нижних частях системы на глубине 1–3,5 км находится при температуре 250–300° С и более и давлении, превышающем давление насыщенного пара. Химический состав гидротермального раствора определяется взаимодействием воды с алюмосиликатными минералами пород при температуре 250–300° С [3].

В течение последних десятилетий основная часть проектов по геотермальной инженерии относилась к использованию энергетической составляющей геотермальных ресурсов. При этом значительные успехи были достигнуты и в разработке технологии извлечения из гидротермального теплоносителя химических соединений и их промышленного использования [1, 4, 5]. Однако существует ряд взаимосвязанных технических проблем, ограничивающих масштабы использования геотермальной энергии и химического потенциала высокотемпературных геотермальных месторождений.

В зависимости от типа месторождений существует целый ряд технологических схем использования теплоносителя [6].

Самая простая и доступная геотермальная энергоустановка представляет собой паротурбинную установку с противодавлением. Природный пар из скважины подается прямо в турбину с последующим выходом в атмосферу или в устройство, улавливающее ценные химические вещества. В турбину с противодавлением можно подавать вторичный пар или пар, получаемый из сепаратора. В подобных схемах требуется значительное количество пара, который с большим успехом может быть использован в турбинах конденсационного типа (рис. 1.1).

Геотермальная электростанция с конденсационной турбиной и прямым использованием природного пара – это наиболее современная схема для получения электрической энергии.

Пар из скважины подается в турбину. После выхода из турбины отработанный пар попадает в смешивающий конденсатор. Охлаждающая вода выпускается из конденсатора в приемный бак, откуда забирается циркуляционными насосами и направляется для охлаждения в градирню. Из градирни охлаждающая вода опять подается в конденсатор.

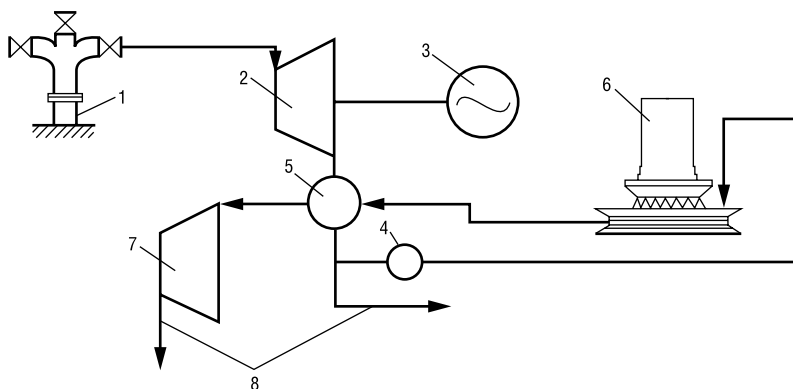


Рис. 1.1. Схема геотермальной электростанции с конденсационной турбиной и прямым использованием природного пара
 1 – скважина; 2 – турбина; 3 – генератор; 4 – насос; 5 – конденсатор; 6 – градирня;
 7 – компрессор; 8 – сброс

Конденсационная турбина с паропреобразователем работает на вторичном паре. Эти станции наиболее выгодны там, где природный пар имеет высокую температуру и большое количество примесей. Схема электростанции следующая: природный пар из скважины поступает в паропреобразователь, и свое тепло отдает вторичному теплоносителю, после чего чистый вторичный пар направляется в конденсационную турбину. Отработанный пар идет в конденсатор. Неконденсирующиеся газы, содержащиеся в паре, отделяются в паропреобразователе и выбрасываются либо в атмосферу, либо идут на химические заводы. Геотермальная электростанция, работающая по этой схеме, позволяет полностью использовать все химические вещества, содержащиеся в природном паре.

В случае, если пар имеет высокое содержание воды, пароводяную смесь из скважины направляют в сепаратор. Под давлением в сепараторе происходит разделение пароводяной смеси на пар и воду. Отсепарированный пар по трубопроводу направляется в турбину.

Конденсационные турбины, работающие на отсепарированном паре, нашли применение в строительстве геотермальных электростанций в России: Паужетское месторождение, Мутновское месторождение на Камчатке.

На месторождениях Камчатской области используют следующие теплотехнические схемы.

Принципиальная теплотехническая схема Верхне-Мутновской ГеоЭС

В основу создания ВМГеоЭС были положены новые принципы:

1. Применена блочная, при полной заводской готовности, система подготовки пара, которая расположена в непосредственной близости к ГеоЭС.

2. ГеоЭС модульного типа при 100%-ой заводской готовности основных блоков-модулей (турбогенераторы, электрическое оборудование, главный щит управления и т.д.).

3. Экологически чистая схема использования геотермального теплоносителя с воздушными конденсаторами (ВК), которая позволяет отобрать энергию от пара в турбинах, а конденсат направить в скважины закачки в землю. В этом случае теплоноситель не попадает в атмосферу.

Продуктивные скважины 048, 049, 055 Верхне-Мутновской ГеоЭС выводят на поверхность теплоноситель в виде пароводяной смеси (ПВС) с массовым паросодержанием 0,2–0,3. Устьеваля обязка продуктивных скважин объединена в один общий коллектор, в котором происходит смешение трех потоков теплоносителя. В сепараторах первой и второй линии при давлении 0,8 МПа и температуре 170° С ПВС разделяется на паровую фазу, которая подается на турбины, и жидкую фазу (сепарат) с расходом 50–55 кг/с. Сепарат поступает в расширитель, давление в котором равно около 0,4 МПа, а температура – порядка 143,6° С (рис. 1.2).

Из расширителя сепарат при давлении 0,4 МПа закачивается через две реинжекционные скважины обратно в породы гидротермального месторождения. Существуют ограничения по снижению температуры воды, закачиваемой в скважины после сепараторов и расширителей, так как она содержит практически все соли геотермального теплоносителя. При снижении температуры эти соли могут выпадать в трубах и скважинах закачки сепарата. Общее содержание кремнезема в сепарате составляет 650–820 мг/кг [7].

Принципиальная теплотехническая схема Мутновской ГеоЭС.

В схему Мутновской ГеоЭС мощностью 50 МВт (2 x 25 МВт) (рис.1.3) согласно проекта входит следующее оборудование:

1. Продуктивные скважины для вывода теплоносителя на поверхность.

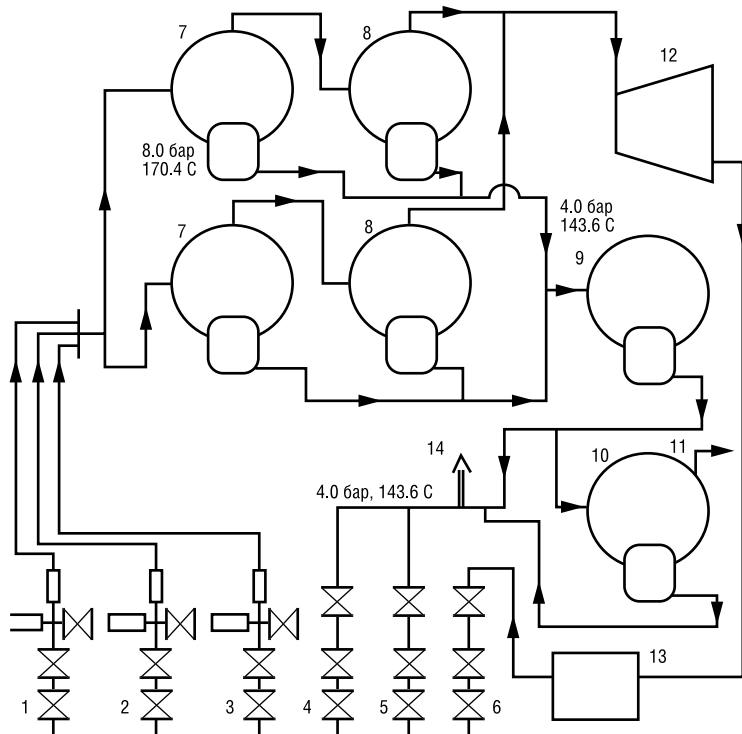


Рис. 1.2 а. Схема обратной закачки сепарата на Верхне-Мутновской ГеоЭС

1, 2, 3 – продуктивные скважины, 4, 5 – скважины обратной закачки сепарата, 6 – скважина обратной закачки конденсата пара, 7 – сепараторы 1-ой ступени 1-ой и 2-ой линии, 8 – сепараторы 2-ой ступени 1-ой и 2-ой линии, 9 – расширитель, 10 – шумоглушитель, 11 – выхлоп пара из шумоглушителя в атмосферу, 12 – турбина, 13 – система конденсации пара, 14 – пробоотборник сепарата.

2. Сепараторы горизонтального типа 1-ой и 2-ой ступени с установкой промывки пара в сепараторе второй ступени для подготовки сухого пара перед подачей на турбину.

3. Шумоглушители для аварийного сброса пара.

4. Расширитель для сброса давления в потоке сепарата (давление 0,4-0,6 МПа).

5. Турбины 2 x К – 25–0,6 Гео (общая мощность 47,78 МВт, электрические нагрузки для нужд энергоблока – 1,389 МВт, изготовитель АО «КТЗ»).



Рис. 1.2 б. Верхне-Мутновская геотермальная электрическая станция



Рис. 1.2 в. Система конденсации пара Верхне-Мутновской ГеоЭС



Рис. 1.2 г. Сепараторы 2-ой линии Верхне-Мутновской ГеоЭС



Рис. 1.2 д. Линия реинжекции сепарата Верхне-Мутновской ГеоЭС



Рис. 1.2 в. Продуктивная скважина Верхне-Мутновской ГеоЭС.

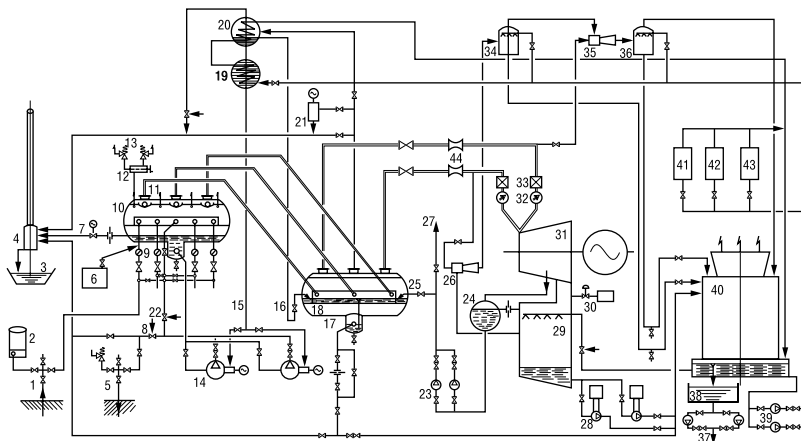


Рис. 1.3. Теплотехническая схема Мутновской ГеоЭС

1 – скважина добычная; 2 – сепаратор скважинный; 3 – прудотстойник; 4 – шумоглушитель; 5 – скважина закачки; 6 – система консервации; 7 – клапан аварийного уровня; 8 – регулятор уровня сепарата; 9 – регулятор расхода ПВС; 10 – сепаратор 1-ой ступени; 11 – поплавковый клапан; 12 – переключающее устройство; 13 – клапан предохранительный; 14 – насосы закачки; 15 – вода на уплотнения $t > 50^{\circ}\text{C}$; 16 – про-

мывочная вода ~ 800 кг/ч; 17 – сепаратор 2-ой ступени; 18 – барботажное устройство; 19 – охладитель конденсата; 20 – конденсатор; 21 – сброс пара в шумоглушитель; 22 – клапан рециркуляции; 23 – промывочные насосы; 24 – конденсатосборник; 25 – резервная промывка пара; 26 – эжектор 1-ой ступени; 27 – промывка турбины; 28 – конденсатный насос; 29 – главный конденсатор; 30 – срыв вакуума; 31 – турбоагрегат; 32 – клапан регулирующий; 33 – клапан стопорный; 34 – охладитель эжектора; 35 – эжектор 2-ой ступени; 36 – охладитель эжектора; 37 – в скважины закачки; 38 – бассейн для перелива; 39 – насосы охлаждающей воды; 40 – градирня; 41 – маслоохлаждение; 42 – охладители воздуха; 43 – прочие охладители; 44 – труба Вентури

6. Конденсаторы на каждую турбину.

7. Мокрые вентиляторные градирни на каждую турбину.

8. Пароструйные эжекторы (1-я ступень) и водокольцевые вакуум – насосы (2-я ступень) для отсоса НКГ.

9. Реинжекционные скважины для обратной закачки (реинжекции) сепарата (при давлении 0,4–0,6 МПа и температуре 143,6–158,8° С) и конденсата.

Пароводяные скважины извлекают теплоноситель с большой минерализацией $M = 1,4\text{--}2,0$, содержанием $\text{SiO}_2 = 500\text{--}1000$ мг/л. В целом с технологической и экологической точки зрения определенные проблемы связаны с содержанием в паре и ПВС сероводорода и кремнекислоты. Для оптимизации процессов отвода и реинжекции сепарата может потребоваться частичное извлечение кремнезема с последующей утилизацией.

Схема Паужетская ГеоЭС приведена на рис. 1.4.

По химическому составу Паужетские гидротермы принадлежат к типу хлоридных натриевых вод. Общая минерализация их составляет 1,0–3,4 г/л, температура на выходе из скважин – 144–200° С, давление на устье скважины – 0,2–0,4 МПа, рН от 8,0 до 8,2. Термальные воды содержат повышенные количества кремнекислоты (250 мг/л) и борной кислоты (150 мг/л). Пар насыщен также газами: углекислым – 500 мг/кг, сероводородом – 25 мг/кг, аммиаком – до 15 мг/кг и др. [7].

Пароводяная смесь из скважины поступает в сепаратор с нагрузкой парового объема 600–800 м³/ч, расположенный на скважине. Здесь при давлении 0,15 МПа происходит разделение пара и воды. Отсепарированный пар по паропроводу поступает к турбинам. Горячая вода с температурой 100–110° С сбрасывается в реку и только небольшая часть ее идет по трубам для отопления и горячего водоснабжения жилых зданий поселка и электростанции. На станции установлены смешивающие конденсаторы. Поскольку конденсат отработавшего в турбинах пара здесь бесполезен, такие конденсаторы компактнее и требуют меньше охлаждающей воды. Для удаления газов из конденсаторов установлены водоструйные эжекторы с расходом воды 800–900 м³/с.

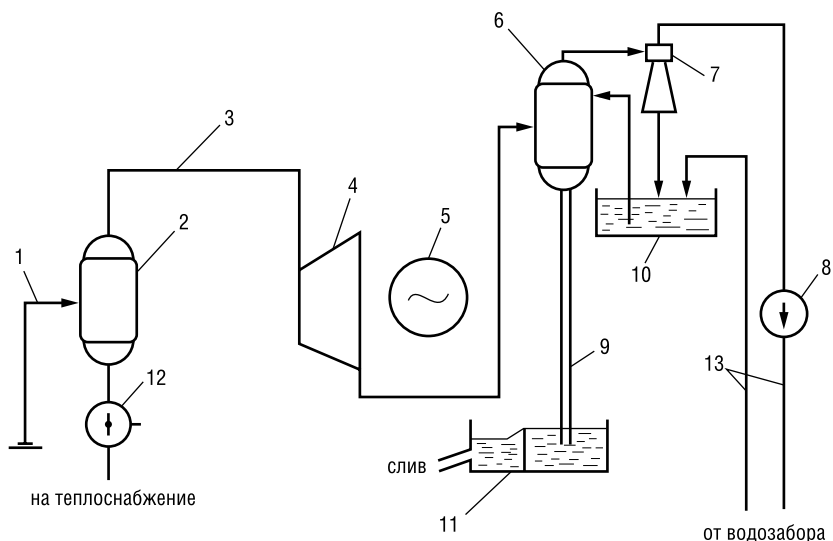


Рис. 1.4 Схема Паужетской геотермальной электростанции
1 – скважина; 2 – сепаратор; 3 – паропровод; 4 – турбина; 5 – генератор; 6 – смешивающий конденсатор; 7 – водоструйный эжектор; 8 – эжекторный насос; 9 – барометрическая трубка; 10 – бак охлаждающей воды; 11 – сливной колодец; 12 – насос горячей воды; 13 – трубопровод холодной воды

Для использования глубинного тепла Земли в целях получения электрической энергии требуется температура пара намного выше 100°C . На сегодняшний день это тепло можно получить только в районах современного вулканизма. Большинство месторождений термальных вод на платформах и в горноскладчатых областях относятся к низкотемпературным, т. е. не более $60\text{--}100^{\circ}\text{C}$. Существует задача преобразования низкотемпературного тепла в другие виды энергии, например, в механическую или электрическую. Сепарат высокотемпературного теплоносителя также должен быть использован для генерации электроэнергии, что затрудняется риском образования твердых отложений в теплообменниках.

Бинарный цикл гидротермального теплоносителя выглядит следующим образом (рис. 1.5).

Теплотехническая схема бинарного цикла гидротермального теплоносителя заключается в передаче тепловой энергии сепарата органическому рабочему телу (ОРТ) (1.1).

$$Q^c \cdot C_p^c (T_1^c - T_2^c) = Q^{\text{ОРТ}} \cdot C_p^{\text{ОРТ}} (T_2^{\text{ОРТ}} - T_1^{\text{ОРТ}}), \quad (1.1)$$

где Q^c , $Q^{\text{ОРТ}}$, C_p^c , $C_p^{\text{ОРТ}}$ – расход и средняя теплоемкость сепарата и ОРТ соответственно,

T_1^c – температура сепарата на входе в теплообменник;

T_2^c – температура сепарата на выходе из теплообменника;

$T_1^{\text{ОРТ}}$ – температура ОРТ на входе в теплообменник;

$T_2^{\text{ОРТ}}$ – температура ОРТ на выходе из теплообменника.

Мощность по производству электрической энергии, получаемая на газовой турбине бинарного энерго модуля, обусловлена температурой, до которой нагревается органическое рабочее тело (ОРТ) в теплообменнике. Нагрев ОРТ зависит от минимально возможной температуры, до которой можно охладить сепарат в теплообменнике без риска образования отложений кремнезема в трубах теплообменника, в трубопроводах и реинжекционных скважинах.

Таким образом, существует проблема повышения эффективности использования теплоносителя за счет извлечения кремнезема и других химических соединений. Извлечение кремнезема должно быть рентабельным. Поэтому необходимы методы утилизации извлеченного кремнеземсодержащего материала. Для повышения эффективности использования теплоносителя должны быть разработаны методы извлечения кремнезема из сепарата. Извлечение и утилизация кремнезема позволит: 1. сократить простои ГеоЭС, ГеоТЭС и затраты на бурение новых реинжекционных скважин; 2. снизить температуру обратной закачки и получить дополнительную электрическую и тепловую энергию в бинарных энерго модулях ГеоЭС, ГеоТЭС с низкокипящим ОРТ; 3. получать добавочное минеральное сырье в виде аморфного кремнезема; 4. извлекать ценные химические соединения Li, B, As и др.

1.2.

МЕТОДЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ И ИХ УТИЛИЗАЦИИ

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 ис-

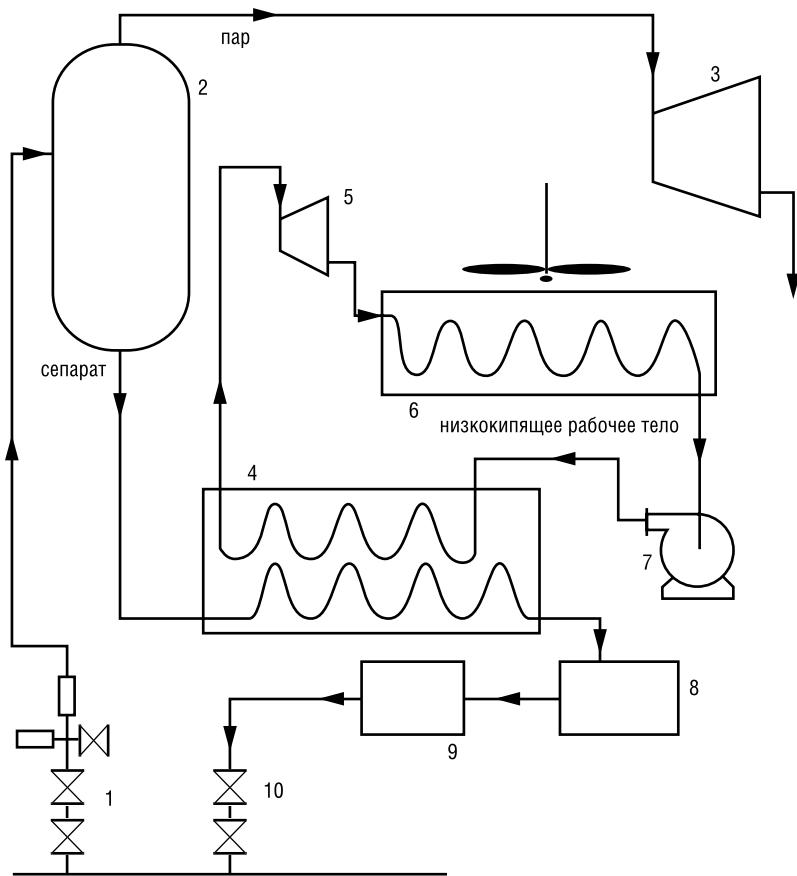


Рис. 1.5. Бинарный цикл гидротермального теплоносителя

1 – продуктивная скважина, 2 – сепаратор, 3 – паровая турбина, 4 – теплообменник для нагрева низкокипящего рабочего тела, 5 – газовая турбина, 6 – конденсатор с воздушным охлаждением, 7 – насос, 8 – установка для извлечения кремнезема, 9 – теплообменники для получения тепла, 10 – реинжекционная скважина

ключает 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 [8]. Извлечение химических соединений проводится дополнительно к получе-

нию тепловой и электрической энергии и, таким образом, способствует повышению эффективности использования теплоносителя [7]. Физико-химические характеристики теплоносителя на разных месторождениях отличаются, что требует применения технологических методов извлечения, соответствующих извлекаемому соединению и условиям извлечения. Анализ существующих методов извлечения на месторождениях различного типа показывает, что для решения задач извлечения применялся широкий набор современных методов химической технологии.

В таблице 1.1 представлен химический состав гидротермальных теплоносителей различного типа, в таблице 1.2 – технологические методы извлечения химических соединений из жидкой и газовой фаз теплоносителей. На высокотемпературных месторождениях концентрация кремнезема в сепарате всегда значительна. К числу таких месторождений относятся: Вайракей, Каверау (Новая Зеландия), Отаки (Япония), Сьерро-Приетто (Мексика), Дикси-Валлей, Солтон-Си (США), Рейкьянесс (Исландия), Монте-Амиато (Италия) и Мутновское месторождение (Южная Камчатка, Россия). На этих месторождениях для успешного извлечения химических соединений необходимо предварительное удаление кремнезема, засоряющего поверхность сорбентов и препятствующего охлаждению сепарата из-за риска роста твердых отложений в скважинах, трубопроводах, теплооборудовании, аппаратах технологической линии извлечения.

Извлечение металлов из растворов сепарата требует разработки таких процессов как сорбция, экстракция, электролиз. Одним из новых направлений в области извлечения металлов может стать применение биотехнологических приемов с использованием микроорганизмов. Микроорганизмы могут также найти применение и для решения задач получения водных растворов серной кислоты из сероводорода газовой фазы теплоносителей. Для решения задач извлечения солей NaCl, KCl необходима разработка процессов выпаривания и кристаллизации. Извлечение йода и брома из жидкой фазы теплоносителей связано с дегазацией, конденсацией и сорбцией. Для извлечения бора как из газовой, так и из жидкой фазы теплоносителей один из возможных подходов – использование селективных сорбентов.

На ряде месторождений осуществлено использование минеральной составляющей гидротермального теплоносителя в комплексе с энергетической, и есть перспективы расширения комплексного использования. Хорошо известен пример с извлечением борной кислоты из теплоносителя месторождения Лардерелло (Италия) [9].

Таблица 1.1.
Химический состав жидкой фазы (сепарата) теплоносителей различных гидротермальных месторождений.

Компоненты, мг/л	Варакей, Новая Зеландия [11,12,17], мг/л	Отаки, Япония [20] мг/л	Сумикава, Япония [23], мг/л	Онума, Япония [23], мг/л	Сьерро-Принто, Мексика [38], мг/л	Ликси-Валей, США [75,76], мг/л	Солтен-Си, США [6,26], мг/л	Мамос Лакс, США, мг/л	Рейкьянес, Исландия [18,19], мг/л	Кизилдере, Турция [10], мг/л	Монте-Амиаго, Италия [84], мг/л	Челекен-Стан [25], мг/л	Мунтовское место-рождение, Россия [7], мг/л	Лажетское место-рождение, Россия [7], мг/л
pH	8,4	7,70	7,5	-	-	9,2-9,44	5,2	-	7,6	8,9	6,0-8,5	6,0	8,5-9,3	8,0-8,3
Al ³⁺	0,35	0,31	2,4	1,3	-	-	-	0,25	-	-	0,31-1,1	-	0,3	0,16
Li ⁺	11	-	-	-	26	2,95	245	1,9	7,7	-	21,9-11,0	8,5	1,6	3
K ⁺	185	321	70	54,6	1863	87,3	14300	33,0	2125	127,8	558	620	57,0	78
Na ⁺	1190	1640	348	391	7777	578	-	345,0	15300	1240,25	1977	73430	239,9	736,4
NH ₄ ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6	3,95	439	-	0,7	0,4
Ca ²⁺	23	17,3	-	13,4	404	10,15	-	2,1	2560	3,2	128	22942	4,0	45
Mg ²⁺	0,004	0,04	<0,1	0,77	-	0,028	68	0,21	3	0,95	<0,5	3232,5	0,24	1,8
Fe ²⁺	-	0,02	-	-	-	-	1300	-	-	-	1,6	18,3	0,1	0,6
Fe ³⁺	-	-	0,03	0,03	-	-	-	-	-	-	1,17	0,1	-	-
Cl ⁻	2100	2710	550	566+3,4(F)	14488	617	-	235,0	29800	107,17	4135	160000	291,1	1305
HCO ₃ ⁻	13	32,3	46	31,7	90	97	-	-	-	2246,75	-	17,0	43,9	37,64
CO ₃ ²⁻	-	-	-	-	-	64	-	-	-	-	-	0,0	18,6	-
SO ₄ ²⁻	32	129	106	205	-	265	-	116,0	62	769,75	25,8	370,0	124,9	102
H ₂ BO ₃ ⁰	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	265,0	-	15
H ₂ BO ₃	28 (B)	-	237(B)+14(As)	-	-	-	300(B)	As -1,3, F -12,0	12,4 (B)	24,48 (B)	41904	-	106,9	177
SiO ₂ общ.	560	977	860	512	1138	591	506	255,0	985	288,0	700-1040	-	650-900	300-350

Таблица 1.2.

Методы извлечения химических соединений из гидротермального теплоносителя

Месторождение	Извлекаемые химические соединения	Методы извлечения	Тип установки
Каверау, Вайракей, Бродландс, Новая Зеландия [11, 12, 17, 74]	SiO ₂	Добавление CaO в сепарат, ультрафильтрация	Пилотная установка
	As	Обработка сульфатом железа для хлопьеобразования, сорбция мышьяка с предварительным доокислением гипохлоритом натрия,	Пилотная установка
Охааки (Бродландс), Новая Зеландия [42, 73]	SiO ₂	Псевдооживленный слой из мелкозернистого песка	Пилотная установка
Вайракей, Бродландс, Новая Зеландия [11, 12, 41]	SiO ₂	Катионные полимерные флокулянты Zetag, анионные полимерные флокулянты, Magnafloc, FeCl ₃ , Ca(OH) ₂ , полиалюминий хлорид, MgCl ₂ , CaCl ₂	Лабораторная установка
Сумикава, Северная Япония [23]	SiO ₂	азотнесущие катионные поверхностно-активные ПАВ: диметилдиариламмоний хлорид, метаакрилдиметиламиноэтилметил хлорид	Лабораторная установка
Сумикава, Онума, Япония [23]	SiO ₂	Ввод центров роста – коллоидных частиц кремнезема – добавлением геля кремнезема или гидротермального раствора	Лабораторная, пилотная установка
Отаки, Япония [20, 21, 22]	H ₂ S (из газовой фазы)	1) Адсорбция неорганическими материалами, сжигание сероводорода; 2) окисление сероводорода термофильными микроорганизмами; 3) биохимический реактор для получения серной кислоты	Пилотные установки
Сьерро-Приетто, Мексика [38, 40]	SiO ₂	Добавление коагулянта CaO в сепарат	Пилотная установка
	KCl, NaCl	Испарение, кристаллизация, флотация	Пилотная установка
	SiO ₂	Флокулянты серии Magnifloc, Calgon, Sepagan, Purifloc	Лабораторная установка

Продолжение Таблицы 1.2.

Месторождение	Извлекаемые химические соединения	Методы извлечения	Тип установки
Дикси-Валлей, США [75, 76]	SiO ₂	Добавление MgCl ₂ в сепарат, затем микрофильтрация мембранами с диаметром пор 1 мкм	Лабораторная, пилотная установки
Солтен-Си, США [26, 28, 43]	Zn	Ионообмен, жидкостная экстракция, электролиз	Промышленное производство
	Fe, Mn, Pb, Ag, Cu, Sn	Осаждение гидроксидов металлов после ввода CaO, осаждение сульфидов металлов, цементация	Пилотные установки
Мэмос Лэйкс, США	SiO ₂ (коллоидный раствор)	Обратный осмос, ультрафильтрация, ввод коагулянтов (соли)	Пилотные установки
	Cs, Rb, Li	Обратный осмос, ультрафильтрация, ионный обмен	Пилотные установки
Рейкьянесс, Исландия [18, 19]	SiO ₂	Рециркуляция шлама, прошедшего электромагнитную обработку	Промышленное производство
	NaCl	Испарение, кристаллизация	
	CO ₂ (из газовой фазы)	Сепарация газов, охлаждение, конденсация,	
Кизилдере, Турция [10]	SiO ₂	Ввод осадителей: Ca(OH) ₂ , CaO, CaCO ₃ , CaSiO ₃	Лабораторная установка
	B	Использование селективного материала – амберлитовой смолы Amberlit IRA 743 для очистки	Пилотная установка
	CO ₂ (из газовой фазы)	конденсация	Промышленное производство
Монте-Амиато, Италия [84]	SiO ₂	Коагуляция (Ca(OH) ₂ , CaCl ₂), флокуляция	Лабораторная установка

Продолжение Таблицы 1.2.

Месторождение	Извлекаемые химические соединения	Методы извлечения	Тип установки
Лардарелло, Италия [6, 9] (газовая фаза)	H_3BO_3 (борная кислота)	Конденсация пара, концентрирование конденсата, фильтрование, кристаллизация, центрифугирование	Промышленное производство
	$Na_2B_4O_7 \cdot x \cdot 10H_2O$ (боракс)	Конденсация пара, добавление карбоната натрия, концентрирование конденсата, фильтрование, кристаллизация, центрифугирование	Промышленное производство
	NH_4HCO_3 (бикарбонат натрия)	Выпаривание конденсата пара и получение газов, насыщенных аммонием; конденсация газов и получение аммонийного раствора; выпаривание из конденсата пара CO_2 , очистка его от H_2S в абсорбционных башнях растворами перманганата натрия и калия; барботирование CO_2 через аммонийный раствора для проведения реакции с получением бикарбоната натрия	Промышленное производство
	S	Получение неконденсирующихся газов выпариванием конденсата пара; смешение с воздухом и окисление кислородом воздуха до элементной серы в абсорбционных башнях в присутствии массы катализатора – оксидов железа; промывка аммонийным раствором для очистки от сульфатов; извлечение серы органическим раствором и получение хлопьев серы в флокуляторе	Промышленное производство
Челекен Туркменистан [24, 25]	Br, J	Дегазация, конденсация, сорбция	Промышленное производство
Мутновское месторождение, Камчатка, Россия [7, 44–48]	SiO_2	Коагуляция, флокуляция, электрокоагуляция, низкотемпературное концентрирование, баромембранное фильтрование	Лабораторная установка
Паужетское месторождение, Камчатка, Россия [7, 44–48]	SiO_2	Использование коагуляции (известь), баромембранное фильтрование	Лабораторная установка

В 30-х годах XIX столетия компания Лардерелло приступила к разбурированию парогидротермальных месторождений с целью промышленного производства борной кислоты и буры (борнокислого натрия) [6]. 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 огромному дебиту пара.

До 60-х годов 20 века на Лардерелло действовал химический завод по производству борной кислоты, боракса, бикарбоната натрия и элементарной серы. Химический состав исходного пара: H_3BO_3 – 0,25 г/кг, NH_3 – 0,1–0,3 г/кг, неконденсирующиеся газы – 4,7 масс.%, из них CO_2 – 94%, H_2S – 2,5%. Система подготовки технологических растворов и газов включала кольцевой или полочно-трубчатый теплообменник-сепаратор (4,5 бар, 200° С), в котором геотермальный пар, поступавший из скважин, частично конденсировался. Чистый пар при давлении около 2,0 бар направлялся на турбину для производства электрической энергии, а конденсат пара с концентрацией H_3BO_3 8–10 % направлялся в танк для дегазации (4,0 бар, 126° С), через отверстие, в верхней части которого отводились неконденсирующиеся газы – CO_2 и H_2S . Водный раствор из нижней части танка для дегазации поступал в расширитель (1,65 бар, 113° С), в котором получали пар, насыщенный NH_3 – 1,5 г/кг. Полученный технологический раствор борной кислоты и газы использовали по следующим схемам.

Производство борной кислоты H_3BO_3 включает несколько стадий: концентрирование конденсата, фильтрование, кристаллизация, центрифугирование и получение продуктов различного вида типа пудры, гранул прозрачных, высокой чистоты.

Производство боракса $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (также в различных формах) проводится следующим образом: добавление карбоната натрия, концентрирование конденсата, кристаллизация, центрифугирование.

Производство бикарбоната натрия NH_4HCO_3 осуществляют в следующем порядке: конденсация пара, насыщенного аммонием, и получение аммонийного раствора; выпаривание из конденсата пара CO_2 , очистка его от H_2S в абсорбционных башнях растворами перманганата натрия и калия; барботирование CO_2 через аммонийный раствор для проведения реакции с получением бикарбоната натрия.

Производство элементарной серы S⁰ таково: получение неконденсирующихся газов; смешение газов с воздухом и окисление кислородом воздуха до элементарной серы в абсорбционных башнях в присутствии массы катализатора – оксидов железа; промывка твердой массы аммонийным раствором для очистки от сульфатов; извлечение серы органическим раствором и получение хлопьев серы в машине-флокуляторе [10].

На гидротермальном месторождении Кизилдере в Турции были успешно выполнены испытания по извлечению различных форм бора [11]. Извлечение проводили с использованием селективного материала – амберлитовой смолы Amberlit IRA 743. Заметные содержания бора есть на двух других месторождениях Турции: Айдин-Джерменсик с концентрацией H₃BO₃ 71 мг/л и Салватари с концентрацией H₃BO₃ 62 мг/л. На всех трех месторождениях достаточно высокие содержания CO₂ в теплоносителе – от 1,5 до 2,0 масс.%. На ГеоЭС месторождения Кизилдере извлеченный CO₂ обеспечивает 80% местной промышленности мягких напитков.

С модельными водными растворами близкими по характеристикам к сепарату скважин Кизилдере проведены эксперименты по осаждению кремнезема с вводом Ca(OH)₂, CaO, CaCO₃, CaSiO₃.

Потенциально одним из самых значительных по ценности элементом гидротермального раствора является литий Li [12–15]. Кимура К. выполнил успешные эксперименты по извлечению лития из гидротермального раствора с помощью мембранных устройств, иммобилизующих литий [16]. Успешные тесты по испытанию пилотной установки для извлечения лития из больших объемов раствора были также осуществлены на американском месторождении [17].

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 Д.Х. Буиссоном [18]. Буиссон Д.Х. с сотрудниками испытал пилотную установку по удалению мышьяка из сепарата на месторождениях Бродландс и Вайракей [18]. 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. 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 [19–20].

В работе Гудмандссона и Эйнарссона [20] приведена схема работы завода геохимикатов в Рейкьянесе 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.

В Японии на геотермальной станции Отаки [21] проведены испытания экспериментальных установок по извлечению и использованию сероводорода, входящего в состав геотермальных газов. Выполнены тесты по подкислению сепарата для уменьшения скорости образования твердых отложений. Из сероводорода производили серную кислоту H₂SO₄, которую применяли на ГеоЭС для подкисления сепарата перед реинжекцией. Подкисление содействует эффективности использования геотермального раствора и уменьшению выброса сероводорода в окружающую среду.

В экспериментальных аппаратах серную кислоту производили тремя разными методами [21]: 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 . 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 . Концентрация сероводорода в ушедших газах снижалась до 500 мл/м³. Скорость производства кислоты H_2SO_4 первым методом составляла 280–320 г/час.

При термофильном окислении использовали сероокисляющие бактерии (*Sulfolobus*), в третьем методе – бактерии-окислители *Thiobacillus thioparus* [21]. 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 thioparus* получил существенное развитие в работах [22,23]. 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:



Раствор H_2SO_4 , полученный биохимически из гидротермального сероводорода, использовали затем для подкисления сепарата станции для снижения скорости роста твердых отложений [22].

На месторождениях Сумикава и Онума для очистки от кремнезема применялся ввод затравочных коллоидных частиц различных гелей: Wakogel C-100, Wakogel C-200, Wakogel C-300, Kaseigel 60–75, Kaseigel 120–75, Kaseigel 300–75. На месторождении Онума проведены эксперименты с вводом затравочных частиц кремнезема, полученных выпариванием сепарата скважин Онумы, диспергированием воды в капли размером 100 мкм, высушиванием при 110° С после предварительной промывки дистиллятом [24].

Сотрудниками Центрального исследовательского института компании Митсубиси корпорэйшн и сотрудниками Даидо кемикл корпорэйшн под руководством Акиры Уеды были проведены серии экспериментов по извлечению кремнезема с использованием катионных реагентов. Опробованы два типа азотнесущих катионных поверхностно-активных ве-

ществ (ПАВ) для извлечения кремнезема из пересыщенного сепарата геотермальной станции Сумикава (Северная Япония): дисперсный (aril) – диметилдиариламмоний хлорид и сложноэфирный (ester) – метаакрилдиметиламиноэтилметил хлорид.

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 [6].

Значительная часть термальных месторождений с высоким процентом йода не используется из-за их высокой щелочности. Нафтенновые 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. Термальные рассолы в настоящее время выводятся на поверхность 150 скважинами. Некоторые скважины южной части месторождения Челекен уникальны. Нигде в мире с таким феноменом не сталкивались: на стальных стенках скважин, вдоль всего пути от фильтра до устья из термального рассола выпадает самородный свинец [25].

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 [26] провели химический анализ челекенских рассолов 11 горизонтов и обнаружили в них высокое содержание микрокомпонентов (мг/л): 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, 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 [6]. В долине Империл глубокой скважиной были вскрыты углекислые

термальные рассолы (более 400 г/л) с температурой 270° С, 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 секунду.

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

В работах Маймони А. [27] и Вернера Х.Х. [28] сделана оценка производительности комбинированного энерго-минерального завода мощностью 1000 МВт, основанная на ресурсах месторождения. Стоимость ценных соединений при извлечении из раствора может значительно превысить 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.

В таблице 1.3. представлены результаты расчета потенциальных возможностей энергоминерального завода на Солтон-Си [27].

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.

На Солтон-Си проведены испытания пилотных установок и лабораторные эксперименты по извлечению минералов из геотермального раствора. Изучались следующие методы извлечения: 1. раздельное осаждение гидратированных оксидов железа и марганца, цинка, свинца после добавления извести; 2. обработка раствора сероводородом и раздельное 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 [27].

Фирма CalEnergy в 1999 году запланировала производить на Солтон-Си до 30000 тонн цинка 99,99% чистоты [29]. Стоимость проекта – 200 млн долларов США.

Таблица 1.3.
Оценка минерального потенциала Солтон-Си

химическое соединение	SiO ₂	NH ₃	Li	Mn	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb	Se
потенциал извлечения, тыс. т/год	135	117	65	335	346	0,8	133	6	24	0,7
потребление США, тыс. т/год	н.о.*	15800	4,7	1061	69400	3902	920	53	1100	0,4
рыночная стоимость потенциального продукта, US\$ млн/год	4,6	27,1	1075	648	97	н.о.*	135	90	19	6

* возможности рынка США по данному соединению не определены

Оборудование для извлечения цинка использует комбинацию уже существующих технологий, измененных для решения данной задачи: ионообмен, жидкостную экстракцию и электролиз [29].

Схема извлечения цинка такова: сепарат с температурой менее 116° С сначала пропускают сквозь ионообменник, подобный тому, что используют для умягчения воды, но модифицированный органическими молекулами, специально предназначенными для удержания катионов цинка. После прокачивания раствора через ионообменный материал, осуществляют процесс жидкостной экстракции, трансформирующий хлорид цинка в цинковый сульфат. Далее раствор проводится через электролитические ячейки, в которых молекулы сульфата отделяются от атомов цинка [29].

На выходе получают цинк с низкой концентрацией примесей. За 24 часа на катодах вырастает слой металла толщиной около 6–8 мм. Далее металл переплавляют в слитки и затем реализуют. Конечный продукт фирмы-производителя – специальный высококачественный цинк готовый к производству без дальнейшей необходимой обработки.

На Солтон-Си продолжают поиски других потенциально выгодных для извлечения соединений марганца, лития, бора и небольших количеств благородных металлов. Наиболее существенным по количеству и потенциальной прибыли является кремнезем. Компания проводит научно-исследовательскую работу по поиску экономически выгодных методов 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 [12, 13]. Содержание кремнезема SiO_2 в сепарате новозеландских скважин доходит до 1000 мг/кг.

В работе Уртадо, Меркадо и Гамино Х. [39] приведена схема пилотной установки для обработки гидротермального сепарата известью с целью осаждения коллоидного кремнезема и представлены результаты ее испытания. Она работала в условиях геотермальной электрической станции на Сьерро-Прието (Мексика) в проточном режиме с расходом 1 кг/с. Химический состав гидротермального раствора формируется в результате смешения морской воды и речной воды Колорадо и взаимодействия с высокотемпературными породами геотермальной системы [40, 41].

Осаждение кремнезема из сепарата скважин Сьерро-Прието проводилось в лабораторных условиях с вводом флокулянтов серии Magnifloc, Calgon, Seragan, Purifloc. По сравнению с известью для осаждения кремнезема требуются меньшие концентрации флокулянтов. Однако стоимость флокулянтов велика, в результате чего обработка сепарата известью может оказаться в ряде случаев дешевле.

На месторождении Сьерро-Прието испытана пилотная установка для извлечения поташи KCl производительностью 1 т в день. Для извлечения поташи использованы такие процессы, как испарение, кристаллизация, флотация [42].

В Новой Зеландии Розбаумом Х.П. и Андертоном Б.Х. была испытана пилотная установка для осаждения кремнезема из гидротермального сепарата аналогичная той, что испытана в Мексике [43]. Химический состав сепарата на месторождениях Новой Зеландии сильно отличается от Сьерро-Прието: содержание кальция в нем в 15–30 раз меньше, общая минерализация гораздо ниже. Поэтому для эффективного осаждения кремнезема потребовалось значительно большее количество извести, чем на Сьерро-Прието.

В России на основе экспериментов с сепаратом Мутновской и Паужетской ГеоЭС (южная Камчатка) разработан ряд методов извлечения кремнезема: с вводом коагулянтов, флокулянтов, низкотемпературным

концентрированием и с использованием мембранных фильтров. В качестве коагулянтов применялись гашеная известь, хлористый кальций, сернокислый алюминий, хлорное железо, морская вода, смеси гашеной извести и морской воды, в качестве флокулянтов – полидиаллилдиметиламмоний хлорид, Multifloc-231, высокомолекулярные катионные полиакриламиды Zetag 7689, Zetag 7623 и Praestol 854BC. Разработан способ осаждения кремнезема электрохимической коагуляцией, который предполагает ввод в водный раствор катионов металлов за счет растворения алюминиевого или железного анода при пропускании постоянного электрического тока [44–48,108]. Разработаны способы утилизации извлеченного материала для производства сорбентов для газовой хроматографии и для очистки природных и сточных вод от нефтепродуктов, силикатов металлов, добавок в портландцемент для повышения прочности бетона, жидкого стекла [76–79].

Извлечение химических соединений из сепарата высокотемпературного теплоносителя требует предварительного извлечения кремнезема, так как он загрязняет поверхность сорбента и внутреннюю поверхность аппаратов технологической линии извлечения. Удаление кремнезема из сепарата – обязательная часть технологии извлечения химических соединений на Солтон-Си и других высокотемпературных месторождениях. С разработки технологии извлечения кремнезема необходимо начинать работу по извлечению полезных химических компонентов. Одними из перспективных методов извлечения кремнезема являются методы, связанные с применением мембранных фильтров и фильтровальных устройств, исключающие затраты на большое количество реагентов-осадителей.

1.3.

МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ КРЕМНЕЗЕМА, ИЗВЛЕЧЕННОГО ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

В сети интернет был выполнен поиск в базах данных патентных служб США, Новой Зеландии, Японии и Европейского патентного ведомства по темам «геотермальная энергетика», «геотермальный флюид» и «геотермальный кремнезем». В результате поиска проанализированы существующие современные способы извлечения из гидротермального

теплоносителя коллоидного и мономерного кремнезема с различными физико-химическими характеристиками и способы использования извлеченного материала, а также способы контроля за скоростью роста отложений без извлечения кремнезема.

Часть способов извлечения кремнезема из гидротермального теплоносителя, представленных в базах данных, соответствовала известным публикациям авторов в периодической печати. Например, изобретения Акстмана Р.С. относятся к способам извлечения мономерного кремнезема из потока неполимеризованного раствора на поверхность частиц песка, находящихся в состоянии псевдооживленного слоя. Извлеченный кремнезем периодически удаляется с поверхности частиц песка, и частицы возвращаются в псевдооживленный слой [49, 50].

Вайтскервер и сотрудники предложили использовать шлам осажденного кремнезема для изготовления бетона [51]. Высушенный шлам смешивается с цементом, смесь активизируется водой. Если в качестве цемента выбирается портландцемент, то предпочтительное массовое отношение доли сухого шлама к цементу от 2:1 до 3:1. Если повышенная прочность бетона не обязательна, массовое отношение может быть доведено до 9:1. Предпочтительная весовая доля воды в смеси составляет 40%, включая воду в высушенном шламе, содержание которой может достигать до 10–30 вес.%. После 60 дневного выдерживания прочность бетона доходит до 3000 psig = 20,64 МПа. Предложенный способ был усовершенствован, и позволил получать высокопрочный бетон при весовом отношении шлама к портландцементу от 3:1 до 12:1 [52].

Фезерстоун разработал способ осаждения кремнезема, оптимальный для суперминерализованного теплоносителя Солтон-Си, содержащего тяжелые металлы [53]. Перед осаждением водный раствор подщелачивается аммиаком, гидроксидом натрия или кальция от естественного рН = 5–5,5 до рН = 6,2–6,6. После добавления в раствор щелочи в количестве 200–400 мг/л образуются нерастворимые комплексы железа, меди и свинца, на которые в течение 2–10 минут осаждается кремнезем. Если для подщелачивания используется аммиак, то для усиления хлопьеобразования добавляется флокулянт – катионный полиакриламид в количестве 1,0 мг/л.

Дубин предложил способ ингибирования роста твердых отложений из водного потока с показателем рН не менее 5,0 [54]. Ингибирование достигается вводом в поток растворимых низкомолекулярных веществ, содержащих гидроксил, первичные и вторичные функциональные группы аминов. Добавление органических добавок может производиться

совместно с вводом иона бората, который в водном растворе образует ионы ортобората.

Способ Гэллапа контроля за скоростью роста отложений с большим содержанием металлов типа силикатов железа основан на вводе в раствор добавок, способствующих переводу трехвалентного железа в двухвалентное [55]. К таким добавкам относятся тиокарбонат аммония, формалин, фенол, формат натрия, иодид калия, аскорбиновая кислота, аммоний и др. Добавление этих веществ в количестве превышающем в 2–7 раз требуемое по стехиометрии реакций восстановления железа способствует снижению массы отложений силиката железа на 70–90%.

Для уменьшения количества отложений кремнезема при снижении температуры раствора Гэллап предложил другие способы с добавлением флюоробората, а также веществ, образующих кремнеметаллические комплексы [56]. Тенденцию образования отложений кремнезема можно уменьшить также смещением кислого сульфатного гидротермального раствора, имеющего $\text{pH} = 4,5\text{--}5,5$, с раствором другого типа – карбонатным, имеющим pH в диапазоне 5,0–9,0 [57].

Роу для ингибирования роста отложений кремнезема предложил добавление в раствор: 1. сополимер этилен оксидпропилен оксида; 2. имидозолин или его производные; 3. диэтилентриаминпентаметилеи- фосфорная кислота с добавками [58, 59, 60].

Горо предложил извлекать кремнезем введением в раствор центров нуклеации, на которых формируются растущие коллоидные частицы [61]. В растворе будут присутствовать две группы коллоидных частиц малого и большого размера, которые отделяются от раствора двумя последовательными стадиями ультрафильтрации: сначала крупные, затем мелкие частицы. Для получения кремнезема, не содержащего примеси двухвалентных металлов, Горо предусмотрел перед вводом ядер кремнезема добавление химического агента, способного образовывать растворимые водные комплексы с ионами двухвалентных металлов, которые присутствуют в гидротермальном растворе. В качестве химического агента можно применять раствор метафосфорной кислоты.

Бэйкон Л.Г., Браун К.Л., Мрозжек Е.К. запатентовали способ производства и извлечения из гидротермального раствора монодисперсного золя кремнезема [62]. Для достижения цели раствор подвергается быстрому охлаждению до заданной температуры, так что полимеризация не успевает развиваться. Затем раствор проходит первичное старение, когда в нем появляется определенное количество первичных частиц. В ходе вторичного старения, которое предпочтительно проводить с охлаждени-

ем раствора, частицы при фиксированной концентрации растут до заданного размера, причем разброс по размерам частиц невелик. После этого коллоидный кремнезем ультрафильтрацией концентрируется до состояния золя. Диафильтрация применяется для снижения концентрации ионных примесей. В раствор может вводиться одна-две стабилизирующие добавки для предотвращения объединения коллоидных частиц [62].

Наиболее значительное развитие способы извлечения и использования геотермального кремнезема получили в серии изобретений Росса Харпера (Tasman Pulp & Paper Co., Limited, Окленд, Новая Зеландия), Джеймса Йоханстона (Университет Веллингтона, Новая Зеландия) и Николаса Вайсмана (Geochemistry Research Limited, Веллингтон) [63–66]. В изобретениях предложены способы получения новых типов аморфного кремнезема и несколько уникальных способов использования этих типов кремнезема [63–65]. Реализация способов извлечения кремнезема, указанных в изобретении, позволит повысить эффективность использования геотермальной энергии за счет снижения температуры реинжекции сепарата. Еще одна цель изобретений – устранить или замедлить неконтролируемое формирование твердых отложений кремнезема или других соединений в теплооборудовании [63–65].

Кремнезем осаждается в виде третично агрегированных частиц гидратированного аморфного кремнезема Типа 1, 2 или 3. Осажденный дисперсный материал имеет большую удельную поверхность, высокий показатель поглощения масла и высокий коэффициент отражения света. 3-х мерная микроструктура осажденного материала представляет собой соединенные цепочки частиц кремнезема. Осажденный материал может быть использован как добавка при производстве бумаги, красок, резины, пластмассы, загустителей и адсорбентов [63–65].

В изобретениях [63–65] указаны специальные способы использования кремнезема в качестве наполнителя, пропитывающего вещества и покрытия для бумаги. Было обнаружено, что бумага, которая была покрыта или пропитана кремнеземом, полученным способами указанного изобретения [63–65], имела существенно улучшенные показатели, такие как непрозрачность и удерживание чернил. Другие области применения кремнезема, полученного способами описанными в изобретениях [63–65], в которых он имеет преимущества: в качестве наполнителя для производства резины, красок, пластических материалов, цемента и цементных композиций, таких как бетон, и для адгезивных материалов. Новые типы кремнезема также находят широкое применение как сорбенты, особенно, в связи с использованием сельскохозяйственных удобрений и

других материалов, которые требуют почвы, или добавок в почвы со специальными заранее заданными сорбционными характеристиками.

Авторы изобретений [63–65] выполнили эксперименты по изготовлению образцов печатной бумаги, изделий из цемента и краски с добавками кремнезема Типа 1, 2 и 3, осажденного по указанным принципиальным схемам с различными параметрами. Весовую долю добавки кремнезема изменяли и осуществляли поиск значения, при котором улучшение характеристик конечного продукта было максимальным.

В таблице 1.4 приведены для сравнения показатели улучшения свойств бумаги после добавления обычного кальцинированного клея в количестве 1,7 вес.% и геотермального кремнезема в количестве 1,8 вес.%, полученного на пилотной установке [63–65].

Особенно неожиданным результатом экспериментов было улучшение яркости и непрозрачности бумаги (табл. 1.4). По сравнению с кальцинированным клеем геотермальный кремнезем сильнее улучшает эти характеристики, хотя клей специально производится для подобных целей. При испытаниях оказалось, что требуется в два раза большее количество кальцинированного клея, чем геотермального кремнезема, чтобы достичь того же качества печати.

Кремнезем, использованный в качестве добавки, обеспечил улучшение прочности на растяжение и на разрыв вулканизированной резины,

Таблица 1.4
Изменение свойств бумаги для печати при добавлении геотермального кремнезема

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

н.о. – показатель не определялся

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

Еще один необычный способ использования геотермального кремнезема для производства силана и карбида кремния предложил Харада Джуно [67, 68]. Пудра кремнезема, извлеченного из гидротермального сепарата, смешивается с пудрой металлического магния, подвергается нагреву и переводу в силицид магния. Силицид магния реагирует затем с органической кислотой для получения силана. С целью получения карбида кремния SiC геотермальный кремнезем смешивают с угольной сажей и подвергают термообработке в инертной атмосфере. Преимущество способа заключается в возможности получения образцов карбида кремния с малым диаметром и небольшими различиями в длине.

Основные технические приемы осаждения кремнезема из гидротермального сепарата, которые получили развитие в патентах на изобретения, – добавление осадителей и фильтрование. Акира Уэда с сотрудниками выполнил патентование способа осаждения кремнезема с добавлением 50 мг/кг катионных азотсодержащих реагентов с молекулярной массой от 500 до 2000000 [69]. Онода Тамотсу разработал способ получения чистого геотермального кремнезема [70]. Осаждение кремнезема в виде геля с частицами размером 0,5 см проводится добавлением в сепарат полиэтиленамина с молекулярной массой 500–1000000 в количестве 10–1000 мг/кг. Осажденные частицы кремнезема промываются водой, отфильтровываются и подвергаются нагреву в течение 2 ч при температуре 600° С для удаления полиэтиленамина термическим разложением. Полученный материал имеет высокое содержание SiO₂ до 97–98 вес.%.

Для случая, когда концентрация мышьяка As в сепарате значительна, Сатоу Гору предложил способ извлечения кремнезема ультрафильтрацией сепарата через мембранные фильтры [71]. Коллоидные частицы кремнезема размером 5–100 нм, возникшие после предварительного старения сепарата при 40–100° С, концентрируются в воде фильтрацией до весового содержания 1–60%, а мышьяк остается в отработанном сепарате, который закачивается в породы. Отношение As/SiO₂ в извлеченном кремнеземе не превышает 0,00005.

Для надежного замедления скорости роста отложений кремнезема Такахаши Такаюки предложил подкисление сепарата в теплообменнике серной кислотой до $\text{pH} = 1,0\text{--}2,0$. При таких значениях показателя pH скорость роста отложений кремнезема и коррозия в теплообменнике снижаются одновременно [72]. Подкисление сепарата можно проводить по способу Джуна Изуми – серной кислотой, произведенной из сероводорода H_2S газовой фазы гидротермального теплоносителя [73]. В отдельных случаях снижение скорости роста твердых отложений достигается ингибированием реакции полимеризации. Кавазое Санаэ предложил ингибировать реакцию полимеризации в гидротермальном растворе добавлением полиэтиленгликоля в количестве от 10 до 1000 мг/кг [74]. Наиболее эффективным является добавление 50–500 мг/кг этиленгликоля, что обеспечивает отсутствие коллоидных частиц и стабильное существование раствора, пересыщенного по мономерному кремнезему.

Необычное решение для снижения скорости роста твердых отложений кремнезема в реинжекционных скважинах и теплооборудовании ГеоТЭС предложили Леон Авербух и Альфред Н. Роджерс [75]. В соответствии с формулой изобретения отработанный сепарат после извлечения энергии и минеральной составляющей нагревается перед реинжекцией за счет использования определенной части энергии гидротермального пара после чего пересыщение сепарата по аморфному кремнезему снижается и твердые отложения на входе в реинжекционную скважину перестают формироваться.

Способ осаждения соединений кремния из гидротермального раствора, включая ортокремниевую кислоту, ее ионы и коллоидный кремнезем, образующийся в результате полимеризации кремниевой кислоты был запатентован Потоповым В.В. [76]. Основной объект обработки по заявленному способу – гидротермальный сепарат бинарных энергомодулей ГеоЭС или ГеоТЭС. В этом случае осаждение кремнезема позволяет снизить скорость роста твердых отложений и повысить эффективность использования гидротермального теплоносителя за счет получения дополнительной электрической и тепловой энергии, а также минерального сырья. Способ может применяться также в отсутствие производства электрической энергии и тепла для получения аморфного материала, который после термообработки переходит в силикат металла. Перед обработкой проводят старение раствора сепарата для полимеризации кремниевой кислоты и образования коллоидного кремнезема. Для осаждения соединений кремния в раствор вводят катионы металлов (Ca, Mg, Co и др.) и одновременно повышают pH раствора до значений, при которых становится значительной диссоциация кремниевой кислоты и повышается концентрация ее ио-

нов (рН=10–12 и выше), которые могут образовывать слаборастворимые комплексы с катионами металлов. Таким образом, создают условия для осаждения материала, который после прокаливания переходит в силикат металла или комбинацию силикатов металлов.

Потаповым В.В. и Кашпурой В.Н. [77] был предложен вариант комплексного использования минеральной составляющей геотермальных ресурсов а именно тонкодисперсного порошка аморфного кремнезема, осажденного из жидкой фазы гидротермального теплоносителя перед обратной закачкой в условиях ГеоТЭС. Изобретение позволяло использовать геотермальный кремнезем с высоким весовым содержанием диоксида кремния и низким содержанием кальция, алюминия и железа (не более 0,6 вес.%) для производства жидкого натриевого стекла различных категорий качества. Согласно изобретению, стекло получают автоклавным методом из исходной реагентной смеси, состоящей из кремнезема, щелочи и воды, в камере реакторе. Камера имеет теплообменник, через который осуществляется подогрев реагентов до нужной температуры от потока отработанного гидротермального теплоносителя, что снижает затраты на проведение процесса. Применение в качестве исходного сырья порошка аморфного кремнезема с большой удельной поверхностью (50–300 м²/г) и высокой реакционной способностью увеличивает скорость реакции с образованием силиката натрия, сокращает длительность процесса и расход энергии. Заданные технические характеристики стекла, такие как плотность и силикатный модуль, достигаются варьированием весовой доли кремнезема, щелочи и воды в исходной реагентной смеси. Стоимость произведенного продукта примерно в 5–10 раз превышает стоимость исходных реагентов.

Использовать кремнезем, осажденный из гидротермального теплоносителя, как сорбент для очистки воды от нефтепродуктов предложили Потапов В.В., Сердан А.А., Гусева О.В. [78]. Кремнезем осаждают из жидкой фазы гидротермального теплоносителя. Осаждение проводят вымораживанием диспергированного гидротермального раствора. После сушки осажденного шлама кремнезема получают тонкодисперсный порошок аморфного материала. Удельная площадь поверхности кремнезема достигает 300 м²/г, пористость – до 1,1 см³/г, средний диаметр пор – 12,0–16,0 нм. Способность порошка по поглощению органических жидкостей составляет 160–200 г/100 г кремнезема. Для придания гидрофобных свойств поверхность кремнезема модифицируют с использованием органического модификатора. После модифицирования кремнезем применяют для извлечения нефте-

продуктов из загрязненных природных и сточных вод. Кремнезем применяется для очистки воды от растворенных нефтепродуктов и нерастворенных, присутствующих на поверхности воды. Количество сорбента, необходимого для очистки заданного объема воды, определяется способностью порошка кремнезема к поглощению определенной органической жидкости.

Способ использования кремнезема, осажденного из гидротермально-го теплоносителя, как сорбента для газовой хроматографии был запатентован авторами Потаповым В.В., Гусевой О.В. [79]. Осаждение кремнезема так же может проводиться вымораживанием диспергированного гидротермального раствора. После сушки осажденного шлама кремнезема получают тонкодисперсный порошок аморфного материала. Удельная площадь поверхности кремнезема достигает $300 \text{ м}^2/\text{г}$, пористость – до $1,1 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор – $12,0\text{--}16,0 \text{ нм}$. Для разделения компонент газовой смеси и количественных определений газноситель пропускают через хроматографическую колонку, набитую порошком кремнезема, осажденного из гидротермального раствора, с получением на выходе из колонки последовательности элюируемых компонентов, регистрируемых в виде пиков. Одним из возможных объектов для хроматографического разделения и количественных определений могут быть смеси органических газов и пары органических жидкостей. При этом сорбент, полученный на основе кремнезема, осажденного из гидротермального раствора, в ряде случаев имеет разделительную способность лучше, чем традиционные сорбенты, промышленно выпускаемые для газовой хроматографии. Реализация предложенного способа исключает затраты реагентов на производство традиционных синтетических аморфных дисперсных кремнеземов, используемых для изготовления сорбентов для газовой хроматографии.

1.4.

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

В работе Акстмана Р.С. и Грант-Тэйлора Д. [80] предложен другой способ извлечения кремнезема, исключаящий применение осадителя. Предложенный метод заключается в пропускании потока гидротермаль-

ного раствора через псевдооживленный слой из кремнеземного песка. Мономерный кремнезем осаждается при этом из раствора на поверхности мелкодисперсных частиц, находящихся во взвешенном состоянии внутри псевдооживленного слоя. Тесты, проведенные авторами в Новой Зеландии в районе Охааки (Бродландс), показали, что пилотная установка простой конструкции может обеспечить значительное осаждение кремнезема: до 300 мг из 1 литра.

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

$$-dC_s / dt = k_d \cdot (S_{bs} / V_s) \cdot (C_s - C_e), \quad (1.17)$$

где k_d – константа скорости реакции первого порядка, (S_{bs} / V_s) – площадь растущей поверхности на единицу объема V_s суспензии.

В лабораторных условиях авторы проверили корреляцию между данными наблюдений и известными зависимостями, выражающими связь между относительной критической скоростью начала режима псевдооживления U_p , перепадом давления в псевдооживленном слое, высотой слоя H_p , пустотностью суспензии ϵ_p , вязкостью жидкости. Была проверена универсальная для псевдооживленных слоев связь между критической скоростью U_f и пустотностью ϵ_p , которую задавали уравнением [80]:

$$U_f = U_t \cdot \epsilon_p^n, \quad (1.18)$$

где U_t – скорость свободного падения частицы песка в воде, n – показатель степени, зависящий от скорости движения потока, вязкости жидкости, размера частиц. Связь между требуемым снижением концентрации кремнезема от начальной C_i до конечной C_d и высотой слоя H_f находили из уравнения [80]:

$$H_f = (V_s / S_{bs} \cdot k_d) \cdot \ln((C_i - C_e) / (C_d - C_e)) \cdot U_f \cdot \epsilon_p^n \quad (1.19)$$

Тесты на Охааки показали, что для обработки раствора со скважины Borehole 22 оптимальной конструкцией является колонка, диаметр

которой равен высоте. Такая конструкция обеспечивала наименьшие потери тепла при обработке.

Температура обрабатываемого раствора на Охааки составляла 117–165° С. Сосуд, в котором размещали псевдооживленный слой, был сделан из стальной трубы со внутренним диаметром 7,5 см и высотой 3 м, верх которой протяженностью 60 см был отведен под пустое пространство. Пустое пространство далее имело конусообразное расширение до диаметра 15 см. Сосуд заполняли пляжным песком с диаметром частиц 0,3 мм [80]. Установка имела устройство для измерения высоты псевдооживленного слоя с прикрепленным магнитом. Были проведены измерения высоты слоя в зависимости от массового расхода потока. Данные измерений по расширению слоя показали соответствие с известными уравнениями. На входе и на выходе из сосуда были установлены пробоотборники для анализа концентрации мономерного кремнезема (рис. 1.6).

Эксперименты показали, что псевдооживленный слой эффективно извлекает кремнезем из гидротермального раствора. Концентрация мономерного кремнезема в обработанном растворе не превышала растворимость аморфного кремнезема более чем на 100 мг/л. По мнению авторов, растворы с такой степенью пересыщения будут образовывать твердые отложения в пренебрежимых количествах при скоростях типичных для реальных реинжекционных операций [80]. После того как на поверхности частиц песка осаждается достаточное количество аморфного кремнезема, они должны поступать на шаровую мельницу. Обмолот песка даст добавочный продукт-пудру кремнезема. Чистота и однородность пудры делают этот продукт привлекательным для производства стекла или позолана, цементной добавки, которая улучшает водонепроницаемость и прочность бетона. Потенциальная производительность скважины Borehole 22 по кремнезему при дебите 200 т/ч и пересыщении раствора порядка 50 мг/л составляет около 170 т/год [80].

Принципиально новый подход к разработке технологии извлечения кремнезема из гидротермального раствора развит в работе Брауна и Бэйкона [81]. Авторы этой работы отмечают, что другие подходы, основанные на добавлении в раствор извести или использовании псевдооживленного слоя, в конечном итоге не привели к созданию коммерчески рентабельной технологии. Браун К.Л. и Бэйкон Л.Дж. предложили производить из гидротермального раствора золь кремнезема. Стоимость такого продукта не только компенсирует затраты на извлечение кремнезема, но и обеспечивает прибыль.

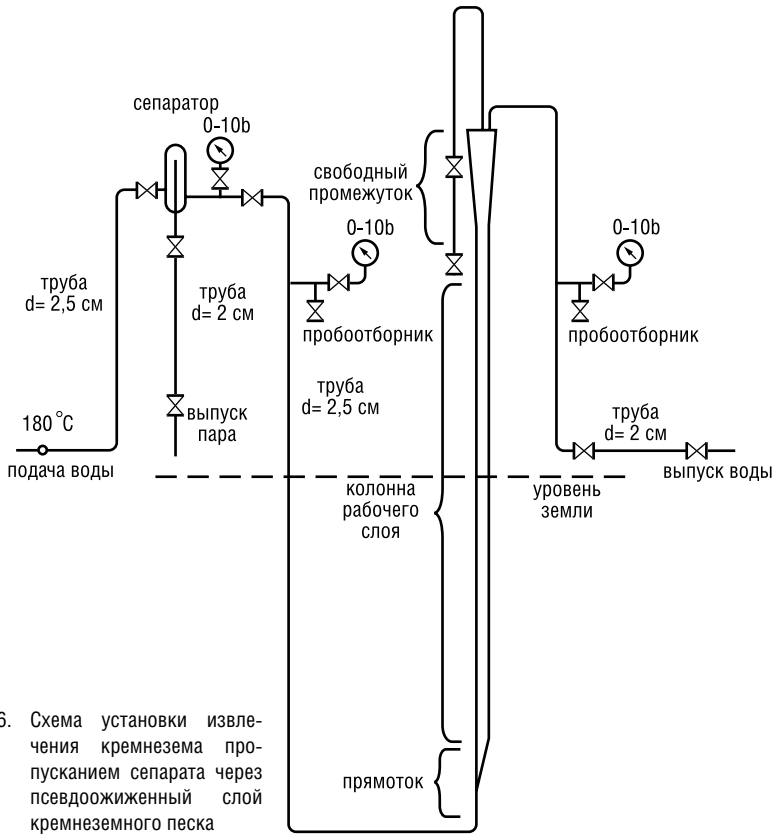


Рис. 1.6. Схема установки извлечения кремнезема пропусканьем сепарата через псевдооживленный слой кремнеземного песка

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

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

Метод получения золя геотермального кремнезема, предложенный Брауном и Бэйконом, включает охлаждение сепарата для осуществления нуклеации и роста коллоидных частиц определенного размера с последующей ультрафильтрацией для концентрирования золя [81]. Удаление загрязняющих примесей проводится с помощью диафильтрации. Процесс ультрафильтрации разработан с учетом опыта, накопленного в сыромоленной промышленности Новой Зеландии. Для проведения ультрафильтрации выбраны ультрафильтрационные (УФ) мембраны.

Оборудование пилотной установки включало следующие элементы (рис 1.7) [81]:

1. теплообменник для снижения температуры геотермального сепарата до выбранной температуры нуклеации (около 125° С);
2. серию последовательно соединенных танкеров старения с контролируемой температурой внутри них для проведения стадии роста коллоидных частиц;
3. фильтр с размером пор 100 мкм для отделения грубых дисперсных примесей;
4. 3-стадийную систему ультрафильтрации для концентрирования сформировавшегося коллоидного кремнезема до золя >30 вес.%;
5. дозирующие насосы для регуляции показателя рН раствора и введения стабилизирующих добавок, препятствующих слипанию частиц;

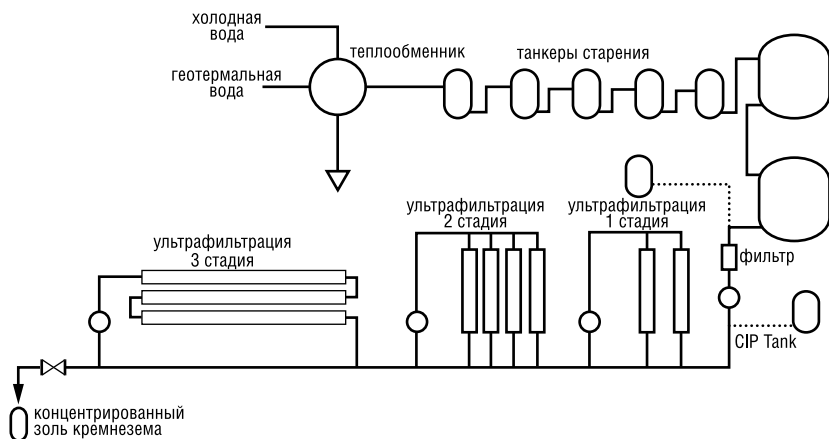


Рис.1.7. Схема установки извлечения кремнезема методом ультрафильтрации

6. ввод свежей воды для удаления геотермальных солей;
7. оборудование для перемешивания и циркуляции химических добавок, предназначенных для стерилизации и очистки УФ фильтров и всей рабочей линии.

Для тестирования предложенного способа на ГеоЭС Вайракей в Новой Зеландии была испытана пилотная установка [81]. Расход сепарата был равен 5000 л/час. Установка непрерывно работала в течение 11 месяцев. Результаты испытаний доказали возможность приготовления из геотермального раствора золя кремнезема достаточной чистоты и концентрации, сравнимого с коммерческим продуктом.

Концентрация и размер коллоидных частиц определялись, главным образом, температурой, при которой сепарат охлаждался в теплообменнике (температура нуклеации). Дальнейшее постепенное охлаждение в танкерах старения способствовало росту коллоидных частиц, мало изменяя их концентрацию. При температуре нуклеации 20° С формировались коллоидные частицы размером около 10,0 нм, при повышенной температуре 70° С – с конечным размером 60,0 нм. Использование стабилизирующих добавок типа ACUMER (Rohm and Haas Ltd.) в количестве 5 мг/кг позволяло избежать агломерации частиц.

После прохождения системы ультрафильтрации концентрация коллоидных частиц золя в гидротермальном растворе должна возрасти более чем в тысячу раз от 300 мг/кг до >30%. На первых двух стадиях концентрация коллоидного кремнезема достигала нескольких процентов. На третьей стадии концентрация превышала 30%. На стадиях 1 и 2 применяли картриджные мембраны из пустотелого волокна, на третьей стадии – трубчатые мембраны. Использование на третьей стадии более шероховатых трубчатых мембран обеспечивало достижение высоких концентраций коллоидного кремнезема, меньшее загрязнение мембран и их более легкую очистку.

Главная проблема в технике ультрафильтрации – загрязнение мембран. Оно приводит к падению потока раствора через мембраны и к увеличению мембранного давления. Поэтому необходимая частота очистки мембран – важнейший экономический фактор. Для оптимизации длительности интервалов работы и очистки мембран проводили мониторинг мембранного давления. Первоначальная частота очистки мембран составляла около 1 очистка/6 ч и была неудовлетворительной. Добавление в схему обработки двух танкеров старения привело к снижению частоты до 1 очистка/5–7 дней. Наибольшее загрязнение происходило в мембранах на 1 и 2 стадиях. Период цикла очистки мембран с применением кислоты HF, имеющей рН = 3,0, составил 1–2 ч.

Стабилизация концентрированного золя была достигнута добавлением стабилизирующих катионов, таких как катионы NH_4^+ и Na^+ , вместе с регулированием pH раствора. Показатель pH повышался от 8 до 10 для того, чтобы усилить отрицательный поверхностный заряд коллоидных частиц и замедлить их агломерацию. Органические стабилизирующие добавки вводили после старения раствора перед ультрафильтрацией. При больших размерах частиц добавка стабилизатора не требовалась. Максимальную скорость образования геля наблюдали при малом размере частиц. Гелеобразование, когда оно случалось, приводило к блокированию мембран на 3-ей стадии, стоимость переустановки которых была невелика.

Распределение коллоидных частиц золя по размерам определяли по динамическому рассеиванию света на специальном приборе Leeds Northrup Microtrac UPA instrument. Анализ показал, что в ходе работы пилотной установки удалось достичь монодисперсного симметричного распределения частиц по размерам со средним диаметром от 10,0 до 70,0 нм в зависимости от температуры. Типичный средний размер частиц равен 48,0 нм. Эффекты, связанные с неравномерностью перемешивания раствора в потоке и быстрым вторичным охлаждением в танкерах старения, приводят к возникновению несимметричности в распределении частиц по размерам и к бимодальному распределению. Эти эффекты и также эффект агломерации частиц были надежно устранены [81].

Значительных успехов в развитии технологии извлечения кремнезема достигла группа специалистов Брукхевенской национальной лаборатории (США) под руководством Моу Лина [82, 83]. Исследования были ориентированы на извлечение кремнезема из низкоминерализованных гидротермальных растворов месторождения Дикси Валлей. При этом по сравнению с суперминерализованным раствором месторождения Солтон-Си количество извлеченного кремнезема было меньше, но чистота его была гораздо выше. Группе Моу Лина удалось получить геотермальный кремнезем рекордной чистоты, а предложенная технология завоевала награду и вошла в 100 лучших технологий США.

Концентрация основных химических соединений раствора месторождения Дикси Валлей следующая (мг/л): Cl^- - 617, Na^+ - 578, K^+ - 87,3, Ca^{2+} - 10,15, Mg^{2+} - 0,028, SiO_2 - 591, Li^+ - 2,95, В - 14,1, HCO_3^- - 97, CO_3^{2-} - 64, F⁻ - 15,7, SO_4^{2-} - 265, pH = 9,2–9,44, общая минерализация - 2295. Общее содержание кремнезема в растворе такого типа находится в диапазоне от 300 до 700 мг/л.

Из потока сепарата с расходом 630,8 л/с на ГеоЭС Дикси Валлей мощностью 50 МВт можно получать до 6000 т/год кремнезема, стои-

мость которого в зависимости от физико-химических свойств может достигать от \$2 до \$110 за килограмм. Потребность американского рынка составляет 190000 т/год кремнезема и до 68000 т/год коллоидного кремнезема с ростом потребления 4% в год. Геотермальный кремнезем месторождения Дикси Валлей может удовлетворить годовой рост потребности американского рынка.

Основные стадии обработки сепарата по предложенной технологии следующие (рис 1.8) [82, 83]. Сепарат поступает с линии реинжекции в реактор через теплообменник, с помощью которого регулируется температура сепарата перед обработкой. Насосом-дозатором из танкера для реагентов в реактор подают раствор $MgCl_2$. Расход $MgCl_2$ очень мал и находится в пределах нескольких ppm (мг/кг). Температура обработки сепарата поддерживается на уровне $90^\circ C$. Реактор снабжен мешалкой. Из реактора сепарат поступает в микрофильтрующую систему, в которой установлены мембраны с размером пор 1 мкм. Осажденный кремнезем отделяется в фильтрационном устройстве от сепарата. При этом весовое содержание воды в шлам кремнезема составляет 30%. Далее шлам промывают слабым раствором HCl для удаления ионов, сорбированных

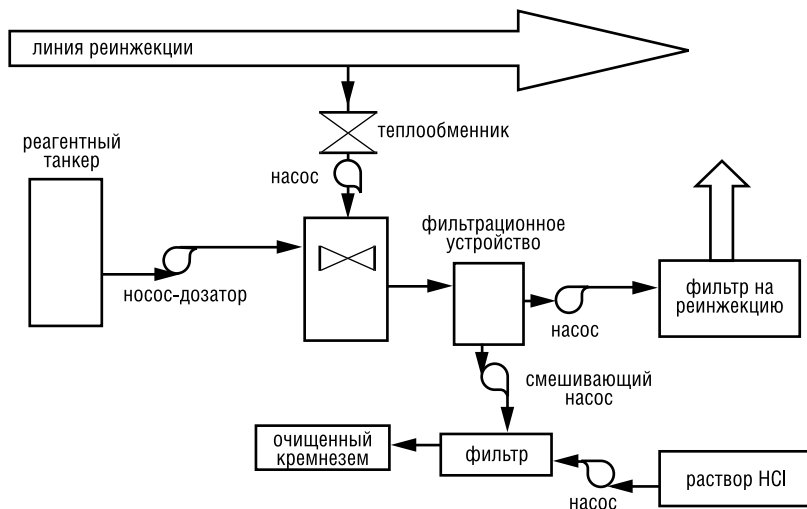


Рис. 1.8. Схема пилотной установки для извлечения кремнезема из гидротермального раствора методом мембранной фильтрации

поверхностью коллоидных частиц. Осветленный сепарат поступает на реинжекцию. По указанной технологической схеме можно извлекать до 60% кремнезема, содержащегося в растворе.

Были проведены два теста: лабораторный и на пилотной установке. В ходе лабораторного теста раствор поступал в реактор объемом 37,85 л. Соль-осадитель подавали из танкера для реагентов объемом 189,25 л, расход соли составлял порядка нескольких мг на литр. Осадитель индуцировал осаждение коллоидного кремнезема. Через определенное время, достаточное для того, чтобы частицы осажденного кремнезема увеличились в размере, раствор поступал в мембранный фильтр, в котором осажденный кремнезем отделяли от потока воды. Раствор переводили из одного блока установки в другой насосами. Осажденный кремнезем промывали кислотой для снижения концентрации примесей. На основе результатов лабораторного теста была спроектирована и испытана пилотная установка, рассчитанная на расход сепарата 0,315 л/с. Пилотная установка работала на Дикси Валлей с периодами от 2 до 8 ч при температуре раствора от 70 до 90° С. Извлеченный кремнезем высушивали при температуре 120° С в течение 16 ч.

С использованием электронного микроскопа было изучено распределение частиц по размерам. Определена концентрация примесей в осажденном материале методами рентгеновской спектроскопии и ИСР-спектроскопии. Удельная поверхность (БЭТ-площадь), объем и диаметр пор измерены адсорбционным методом по поглощению азота. По своим физико-химическим свойствам материал, полученный на пилотной установке, соответствовал лабораторным образцам [82, 83].

Температура в диапазоне 70–90° С мало влияла на количество извлеченного материала и на размер частиц. При более высоком рН раствора кремнезем извлекался легче за счет формирования частиц с диаметрами более 1 мкм. Повышение рН раствора приводило к улучшению условий осаждения кремнезема. При снижении рН кремнезем извлекался хуже из-за уменьшения скорости осаждения и формирования мелких частиц с размерами менее 1 мкм, которые проходили через фильтр.

Доля диоксида кремния в полученном материале составляла более 99,9 вес.%. Таким образом, концентрация примесей (Mg, Al, Ca, Fe, Hg и др.) была рекордно низкой для геотермального кремнезема – менее 0,1 вес.% [75, 76]. Удельная поверхность полученного кремнезема находилась в пределах от 200 до 500 м²/г, суммарный объем пор – 0,9–1,0 см³/г, диаметр пор, при котором объем пор был максимальным – 30,0 нм. Размеры частиц, из которых составлен материал, были в пределах 20–30 мкм.

Небольшую долю составляли агрегаты с размерами до 100 мкм. Размеры первичных частиц, из которых составлены частицы конечного продукта, не превышали 10 нм.

Такие характеристики полученного материала, как низкая концентрация примесей, высокая удельная поверхность, малый диаметр пор, позволяют использовать его для изготовления тонкослойных хроматографических пластин с высоким разрешением [82, 83]. По своим физико-химическим свойствам геотермальный кремнезем не уступает коммерческим образцам, полученным по другим технологиям, а по некоторым параметрам превосходит их.

Данные группы Моу Лина, отраженные в публикациях лаборатории, представляются нереальными: 1) низкий расход коагулянта $MgCl_2$ порядка 1–5–10 мг/л, указанный в статье; 2) большой размер пор мембранного фильтра – не менее 1,0 мкм. Очевидно, что в подобной ситуации требуется исследование процессов безреагентного мембранного извлечения коллоидного кремнезема из сепарата Мутновского месторождения.

На месторождении Мэмос Лэйкс, США для извлечения коллоидного кремнезема применялось предварительное концентрирование обратным осмосом. Начальная концентрация SiO_2 составляет не более 250 мг/кг. На Гео-ЭС необходима чистая вода для охлаждения в конденсаторах турбин, поэтому возникла проблема очистки сепарата. После концентрирования вода с содержанием SiO_2 800–1000 мг/кг направляется в емкости с мешалками, в которые поступает коагулянт (соль металла) и производится осаждение кремнезема. Часть потока концентрированной воды проходит через ультрамембраны, и таким образом получают второй продукт – концентрированный золь кремнезема. Из фильтрата, прошедшего через ультрамембраны, ионным обменом извлекают Cs, Rb, Li.

Применение псевдооживленного слоя связано с извлечением растворенной ортокремневой кислоты на поверхность твердых частиц песка, подобный метод не дает возможности для извлечения коллоидного кремнезема и других форм кремния в водном растворе, например, ионов кремнекислоты. Применение псевдооживленного слоя приводит к необходимости разработки стадии отделения осадка кремнезема от поверхности частиц песка и усложняет технологический процесс. Материал, извлеченный в псевдооживленном слое, не будет иметь развитой поверхности пор. Характеристики извлеченного материала нельзя варьировать в широком диапазоне: концентрация примесей, свойства поверхностей и т.д.

Применение ультрафильтрации приведет к значительным потерям давления в водном потоке и может быть связано со значительными

энергетическими затратами на работу водных насосов. Переустановка загрязненных мембран в ходе ультрафильтрации ведет к удорожанию стоимости процесса извлечения. Необходимость хранения больших объемов концентрата в виде гидрозоля кремнезема требует увеличения габаритов оборудования.

1.5.

ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ МЕМБРАННЫХ УСТРОЙСТВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ВОДООЧИСТКИ

К безреагентным методам обработки воды можно отнести мембранные методы, включающие обратный осмос, ультрафильтрацию и электродиализ. Мембранные процессы применяют для очистки и концентрирования растворов; разделения близкипящих компонентов, азеотропных и нетермостойких смесей; отделения высокомолекулярных веществ от низкомолекулярных растворителей; глубокой очистки сточных вод и т. п.

Мембранные методы имеют ряд преимуществ перед традиционными схемами обработки воды [85]:

- а) не требуется подвода или отвода тепла, что существенно сокращает удельный расход энергии на обессоливание (до 2,0–2,5 кВт·ч/м³);
- б) не нужны дополнительные реагенты для обработки воды;
- в) мембранные аппараты имеют простую конструкцию, без подвижных частей;
- г) в большинстве случаев стоки из мембранных аппаратов не загрязняют окружающую среду.

Процесс разделения может происходить настолько полно, что в фильтрате практически не содержатся примеси тех компонентов смеси, которые задерживаются мембраной. Не прошедшая через мембрану смесь компонентов в виде концентрата выводится из аппарата [86].

Основной движущей силой мембранного процесса может быть градиент давлений – баромембранные процессы (обратный осмос, ультра- и микрофильтрация), градиент концентраций – диффузионно-мембранные процессы (диализ, испарение через мембрану, мембранное разделение газов и др.), градиент электрического потенциала – электромембранные процессы (электродиализ, электроосмос и др.), градиент температур – термомембранные процессы (термическая дистилляция и др.). В не-

которых мембранных процессах возможно сочетание двух или даже трех вышеназванных сил [88].

Продукт, прошедший через мембрану называется пермеатом, а оставшаяся перед мембраной разделяемая смесь – ретантом (иногда концентратом) [88].

Процессы мембранного разделения характеризуются двумя основными параметрами: селективностью и проницаемостью.

Для изготовления мембран применяют различные полимеры (ацетаты целлюлозы, полиамиды, полисульфон и др.), керамику, стекло, металлическую фольгу и др. В зависимости от механической прочности используемых материалов мембраны подразделяют на уплотняющиеся (полимерные) и с жесткой структурой, а также, на пористые и непористые (диффузионные) [88].

К мембранам с жесткой структурой относятся металлические и керамические мембраны из пористого стекла, нанесенные динамические и др.

К основным мембранным методам разделения относятся обратный осмос, ультрафильтрация, испарение через мембрану, диализ, электродиализ, диффузионное разделение газов [87, 88, 89]. Выбор мембранного метода разделения жидкости зависит от диаметра задерживаемых частиц (табл.1.5).

Таблица 1.5.

Условные границы применения баромембранных процессов

Процесс	Обратный осмос	Ультрафильтрация	Микрофильтрация
Диаметр частиц, мкм	0,0001–0,001	0,001–0,05	0,05–10,0

Для каждого конкретного процесса разделения следует подбирать аппарат такой конструкции, которая обеспечивала бы наиболее выгодные условия проведения процесса [88, 89].

Процессами мембранного разделения смесей, или мембранными процессами, называют процессы разделения смесей посредством полупроницаемых мембран.

Сущность процесса мембранного разделения заключается в следующем (рис. 1.9). Разделяемая в аппарате 1 смесь вводится в соприкосновение с полупроницаемой мембраной 2 с одной стороны, и вследствие особых свойств мембраны прошедший через нее фильтрат обогащается

одним из компонентов смеси. Процесс разделения может происходить настолько полно, что в фильтрате практически не содержатся примеси тех компонентов смеси, которые задерживаются мембраной. Не прошедшая через мембрану смесь компонентов в виде концентрата выводится из аппарата.

Селективность ϕ (в %) процесса разделения с помощью мембран обычно определяют следующим образом:

$$\phi = [(c_1 - c_2)/c_1] \cdot 100 = (1 - c_2/c_1) \cdot 100, \quad (1.20)$$

где c_1 и c_2 – концентрации вещества в исходной смеси и пермеате соответственно.

Селективность характеризует эффективность процесса мембранного разделения.

Удельная производительность (проницаемость) G выражается объемом (или массой) пермеата V , получаемого при данной движущей силе в единицу времени t с единицы рабочей поверхности F мембраны:

$$G = V/(F \cdot t) \quad (1.21)$$

Обычно G выражают в л/(м²·ч), л/(м²·сут) или кг/(м²·с).

Мембрана – полупроницаемая перегородка, пропускающая определенные компоненты жидких или газовых смесей. Мембраны должны удовлетворять следующим основным требованиям: обла-

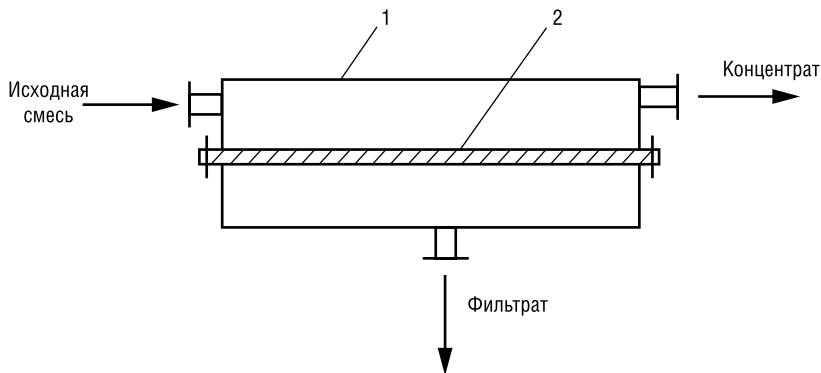


Рис. 1.9. Схема процесса разделения смеси на полупроницаемой мембране:
1 – аппарат; 2 – мембрана

дать высокой разделяющей способностью (селективностью); высокой удельной производительностью (проницаемостью); химической стойкостью к действию среды разделяемой системы; механической прочностью, достаточной для их сохранности при монтаже, транспортировании и хранении. Кроме того, свойства мембраны в процессе эксплуатации не должны существенно изменяться.

Для изготовления мембран применяют различные полимеры (ацетаты целлюлозы, полиамиды, полисульфон и др.), керамику, стекло, металлическую фольгу и др. В зависимости от механической прочности используемых материалов мембраны подразделяют на уплотняющиеся (полимерные) и с жесткой структурой, а также, на пористые и непористые (диффузионные).

Пористые мембраны нашли широкое применение, прежде всего в процессах обратного осмоса, микро- и ультрафильтрации, реже – для разделения газов. Они имеют как анизотропную, так и изотропную структуру. Мембраны с анизотропной структурой имеют поверхностный тонкопористый слой толщиной 0,25–0,5 мкм (называемый активным или селективным), представляющий собой селективный барьер. Компоненты смеси разделяются именно этим, слоем, располагаемым со стороны разделяемой смеси. Крупнопористый слой толщиной примерно 100–200 мкм, находящийся под активным слоем, является подложкой, повышающей механическую прочность мембраны. Мембраны с анизотропной структурой характеризуются высокой удельной производительностью, более медленной закупоркой пор в процессе их эксплуатации. Срок службы этих мембран определяется главным образом химической стойкостью материала мембран в перерабатываемых средах. Для мембран с изотропной структурой характерно быстрое снижение проницаемости вследствие закупорки пор коллоидными или взвешенными частицами, часто содержащимися в разделяемых растворах.

Диффузионные мембраны обычно применяют для разделения газов, жидких смесей методами испарения через мембрану, диализа. Диффузионные мембраны являются практически непористыми. Они представляют собой квазигомогенные гели, через которые растворитель и растворенные вещества проникают под действием градиента концентрации (молекулярная диффузия).

Скорость, с которой через мембрану проходят отдельные компоненты, зависит от энергии активации при взаимодействии переносимых частиц с материалом мембраны, а также от подвижности отдельных зве-

ньев мембранной матрицы и от свойств диффундирующих компонентов разделяемой смеси. Следует отметить, что скорость диффузии тем выше, чем слабее связаны между собой отдельные звенья полимерной цепи в гелевом слое, т. е. чем сильнее набухает мембрана. Поэтому для изготовления диффузионных мембран наиболее приемлемы полимерные лиофильные материалы.

Скорость прохождения молекул через диффузионную мембрану обычно прямо пропорциональна коэффициенту диффузии, который определяется размерами молекул и их формой. Поэтому диффузионные мембраны наиболее рационально применять для разделения компонентов, имеющих практически одинаковые свойства, но различающихся размерами и формой молекул. Проницаемость диффузионных мембран почти не снижается со временем. Диффузионные мембраны имеют большое гидродинамическое сопротивление, поэтому их следует применять в виде ультратонких пленок (толщиной порядка десятых долей микрометра), закрепленных на пористых подложках.

В зависимости от типа используемых мембранных аппаратов как пористые, так и диффузионные мембраны изготавливают листовыми, трубчатыми, либо в виде полых волокон внутренним диаметром 20–100 мкм при толщине стенки 10–50 мкм. Мембраны можно изготавливать также на пористых носителях – подложках различной конфигурации (так называемые композитные мембраны).

Уплотняющиеся (полимерные) мембраны. К уплотняющимся относятся мембраны, которые под воздействием давления или каких-либо других факторов уплотняются. Эти мембраны отличаются эластичностью, что упрощает их герметизацию в аппаратах. Наибольшее применение получили полимерные мембраны из лиофильных материалов, обладающие высокой удельной производительностью.

Мембраны с анизотропной структурой. Их получают обычно из растворов полимеров с различными добавками путем удаления растворителей или предварительно введенных в них добавок в условиях, препятствующих уплотнению полимера вследствие действия капиллярных сил.

Для получения листовых (пленочных) полупроницаемых мембран применяют сухой (спонтанный), мокрый (коагуляционный) и термальный методы. При сухом методе полимер, например эфир целлюлозы или смесь эфиров, растворяют в растворителях типа ацетона и к этому раствору добавляют соответствующие порообразующие агенты (этанол, бутанол, воду, глицерин и др.). Преимущество мембран, полученных

этим методом, – возможность их хранения и транспортирования в сухом виде.

Пористость мембран можно регулировать, изменяя концентрацию и условия испарения растворов (например, температуру), а также вводя соли и другие вещества растворимые в воде.

Мокрый (коагуляционный) метод формирования мембран применительно, например, к мембранам из ацетатов целлюлозы, сводится к следующему. Раствор, состоящий из ацетата целлюлозы, растворителя (ацетона и воды) и порообразователя (перхлората магния) наносят тонким слоем на горизонтальную поверхность, подсушивают несколько минут и затем образующую пленку погружают в холодную воду (около 0°C), в которой выдерживают и течение примерно 1 ч до отслаивания пленки. В начальной стадии формования ацетон быстро испаряется с поверхности раствора полимера и на ней образуется гелеобразный слой, препятствующий удалению растворителя с более глубоких слоев раствора полимера. В дальнейшем этот слой преобразуется в активный. Толщина этого слоя тем меньше, чем больше продолжительность испарения растворителя. При последующей обработке нагретой водой из поверхностного слоя пленки вымывается как растворитель, так и порообразователь.

Термальный метод формирования мембран заключается в термической желатинизации смеси полимера и соответствующих пластификаторов, например полигликолей. Компоненты смешивают, расплавляют и охлаждают, получая так называемые термальные гели. При этом растворяющая способность пластификаторов, а следовательно, и степень растворения полимера, изменяются, с изменением температуры. По мере снижения температуры расплава, макромолекулы полимера взаимодействуют между собой и образуют гелеобразную структуру. При этом в результате разделения фаз образуются поры.

Помимо трех основных методов получения пленочных мембран можно использовать также модифицирование промышленных полимерных пленок, например прививку веществ, содержащих гидрофильные группы. В результате увеличения лиофильности полимера сорбция им воды возрастает, и полимер может набухать до состояния геля.

Для получения мембран в виде полых волокон применяют следующие методы: сухой, сухомокрый, мокрый и метод формирования из расплава. Сухой метод применяют для получения полого волокна из раствора пропусканием его через фильеры с последующим удалением растворителя на воздухе или в струе инертного газа. Для образования сквозного канала в волокне используют фильеры с иглой, которая закреплена в

центре отверстия фильеры. Вместо иглы иногда используют капилляр, через который под давлением подают газ.

Сухомокрый метод получения полых волокон отличается от сухого тем, что после удаления на воздухе растворителя из раствора полимер осаждают в воде или в каком-либо другом осадителе с последующим удалением растворителя и образованием активного слоя.

При мокром методе полое волокно формируют в осадительную ванну, минуя стадию удаления растворителя на воздухе. При этом внутрь полого волокна по игле или капилляру подают осадитель, обычно воду.

При формировании, волокон из расплава используют расплав полимера с различными добавками. По окончании формирования через фильеру полое волокно обрабатывают так же, как при сухом или сухомокром методах. Следует отметить, что фильеры для формирования волокон из расплава наиболее просты по конструкции.

Мембраны с изотропной структурой. Эти мембраны получают облучением тонких; полимерных пленок заряженными частицами или электромагнитным излучением с последующим травлением химическими реагентами, поэтому их называют ядерными мембранами или «нуклеопорами».

Вследствие деструкции молекулярная масса полимера вдоль трека заряженной частицы становится значительно меньше, чем в радиационно-неповрежденных местах. Поэтому повышается чувствительность некоторой области полимера к химическому воздействию. Чтобы в результате химического травления щелочью или кислотой образовались сквозные практически одинакового диаметра поры, следует применять излучение с высокой плотностью ионизации, в частности α -частицами и протонами.

Для большинства полимеров вероятным механизмом образования треков является разрыв химических связей. Заряженные частицы ионизируют и возбуждают макромолекулы полимера разрывом цепей, концы которых обладают высокой химической активностью. Поэтому в дальнейшем при погружении облученной пленки в кислоту или щелочь на месте треков образуются поры.

В настоящее время можно получать ядерные мембраны с порами диаметром от нескольких нанометров до нескольких десятков микрометров. Толщина этих мембран изменяется от одного до нескольких микрометров (обычно около 10 мкм).

Преимущества ядерных мембран: отклонение диаметров пор от номинального значения не превышает 10%; правильная, практически круглая форма поперечного сечения пор; возможность получения мем-

бран с заранее заданным числом и диаметром пор; возможность использования для изготовления мембран материалов, стойких к агрессивным средам; пассивность в биологическом отношении; устойчивость к воздействию бактерии (они не обладают бактерицидными свойствами); стойкость в условиях термической и химической обработки и др. Поэтому ядерные мембраны очень перспективны для микроаналитических исследований (например, в цитологии и элементном анализе), для фракционирования растворов высокомолекулярных соединений, и их очистки. Ядерные мембраны с успехом используют для получения очищенной от бактерий воды в полевых условиях, для изучения размеров и строения: клеток крови различных типов (в частности, для выделения раковых клеток из крови), и для других целей.

К мембранам с жесткой структурой относятся металлические и керамические мембраны из пористого стекла, нанесенные динамические и др.

Металлические мембраны. Эти мембраны изготавливают выщелачиванием или возгонкой одного из компонентов сплава. Они отличаются высокой пористостью и очень узким распределением пор по размерам. Диаметр пор в таких мембранах 0,1–6 мкм, но в случае необходимости его можно уменьшить, используя при получении мембран тонкую металлическую фольгу. Металлические мембраны можно изготавливать также спеканием металлического порошка при высокой температуре. Диаметр пор у мембран, полученных таким способом, находится в пределах от нескольких микрометров до десятых и даже сотых долей микрометра.

Основное преимущество металлических мембран – однородность структуры и размеров пор. Эти мембраны не подвержены воздействию бактерий, химически стойки в различных средах. Их можно очищать обратным током воды или какой-либо другой жидкости либо прокаливанием.

Керамические мембраны. Мембраны на основе керамических материалов обычно изготавливают двух- или трехслойными, т. е. они относятся к композитным мембранам. Подложка имеет поры размером 3,0–15 мкм. На нее наносят мембранообразующий слой толщиной в несколько микрометров (например, на основе оксида алюминия). Обычно мембранный элемент из керамики изготавливают в виде прута (чаще в виде шестигранника, который вписывается в окружность диаметром 30–40 мм). Внутри этого прута (длина его составляет 0,7–1 м) для увеличения рабочей поверхности мембраны имеются продольные отверстия – полые цилиндры диаметром 4–6 мм, на внутреннюю поверхность ко-

торых наносят тонкие селективные слои. Керамические мембраны находят наиболее широкое применение для проведения процессов микро- и ультрафильтрации, их можно использовать для разделения и очистки агрессивных сред, в том числе – при повышенных температурах.

Мембраны из пористого стекла. Мембраны этого типа обладают высокой химической стойкостью и жесткостью структуры, не подвержены действию микроорганизмов. Эти свойства позволяют использовать их при разделении растворов в широком интервале pH (1–10).

Мембраны из пористого стекла изготавливают в виде пластин, пленок, трубок, капилляров, полого волокна; их можно подвергать как тепловой, так и химической стерилизации.

Технология получения, например капиллярно-пористых стеклянных мембран, основана на формировании капилляров из щелочборсиликатного стекла с последующей их кислотной обработкой, в процессе которой из стекломассы удаляется одна из составляющих. Изменяя режимы термической и химической обработки, можно получать мембраны различной пористой структуры с порами размером от 2,0 до 100 нм.

Нанесенные мембраны. В зависимости от способа получения эти мембраны: можно разделить на пропитанные и напыленные. При получении пропитанных мембран в качестве пористой основы используют различные материалы: пористую нержавеющую сталь, металлокерамические перегородки, а в качестве веществ, уменьшающих размеры пор, – нерастворимые соли, которые образуются на поверхности пор в результате химического взаимодействия между специально подобранными растворимыми солями. Пропитанные мембраны получают следующим образом. Пористую основу в течение суток пропитывают в насыщенном водном растворе какой-либо растворимой соли (например, CuSO_4) и высушивают. Затем ее в течение суток выдерживают в растворе соли (например, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$), образующей при химической реакции нерастворимый осадок (в данном случае – ферроцианид меди).

Напыленные мембраны получают напылением на микропористую подложку различных веществ (из растворов и расплавов полимеров, металлов и др.), обладающих склонностью к сцеплению с материалом подложки. При этом, изменяя толщину напыленного на подложку слоя, можно направленно регулировать размер пор. Примером напыленных мембран могут служить ультратонкие мембраны, полученные так называемой плазменной полимеризацией (в тлеющем разряде) органических соединений (акрилонитрил, кумол, этилбензол, пиридин, дихлорэтан и

многие другие) с последующим осаждением продуктов полимеризации на пористой подложке.

Основные достоинства плазменного синтеза мембран заключаются в следующем: образование сухих мембран, что упрощает их хранение и транспортирование; возможность регулирования толщины полимеризационного (т.е. активного) слоя мембраны; возможность осаждения на различных по форме и материалу подложках и применения широкого ряда полимеров; сравнительно небольшая продолжительность получения мембраны.

Динамические мембраны. Их получают фильтрованием раствора, содержащего специальные добавки диспергированных веществ, через пористые подложки. Подложки, имея номинальный диаметр пор от долей микрометра до 5 мкм, не способны задерживать молекулы и ионы растворенных низкомолекулярных веществ. Однако в результате сорбции дисперсных частиц на поверхности подложки, обращенной к раствору, образуется полупроницаемый слой.

Ряд особенностей динамических мембран обуславливает перспективность их применения в крупных установках, например для очистки промышленных сточных вод. Прежде всего, это простота изготовления аппаратов. Если при использовании в качестве мембран полимерных пленок возникают определенные трудности (например, при размещении пленок на подложках, их закреплении, организации перетока между секциями и т. п.), то основная задача, которую приходится решать при создании аппаратов с динамическими мембранами, сводится к разработке способов крепления и герметизации в них пористых подложек. При этом аппарат может быть выполнен, например, по типу кожухотрубчатого теплообменника, имеющего пористые трубки малого диаметра, что позволяет получить в единице объема достаточно большую поверхность мембран.

Другое важнейшее достоинство динамических мембран – высокая удельная производительность, достигающая сотен литров с квадратного метра в час, что превышает удельную производительность широко распространенных ацетатцеллюлозных мембран для обратного осмоса. Следует также отметить, что срок службы динамических мембран практически неограничен. Мембраны обладают полупроницаемыми свойствами до тех пор, пока в разделяемом растворе имеются микроколичества материала (0,1–10 мг/л). В случае механического повреждения динамической мембраны возможно самовосстановление ее в результате отложения на подложке нового полупроницаемого слоя. Более того, если во время эксплуатации по каким-

либо причинам ухудшатся характеристики мембраны, их можно восстановить, смыть сорбированный слой растворителем, подаваемым с противоположной стороны подложки, а затем вновь образовать мембрану.

Динамические мембраны можно эффективно использовать для очистки слабо минерализованных сточных и природных вод, концентрирования водных растворов. Большой практический интерес представляют динамические мембраны, образованные одним или несколькими компонентами, содержащимися непосредственно в обрабатываемых растворах. Подобный процесс, называемый самоудержанием, часто встречается при фильтрации через пористые подложки сточных вод, а также загрязненных природных вод.

Одна из наиболее перспективных сфер применения динамических мембран – очистка сточных вод, загрязняющими компонентами которых являются катионы (особенно многовалентные) или коллоидные частицы. Эти мембраны можно применять и для обработки природных кислых вод, когда не требуется глубокого обессоливания. При этом вода практически полностью очищается от микроорганизмов и коллоидных частиц. Во многих случаях после такой обработки вода становится пригодной для использования в промышленности и быту.

Жидкие мембраны. В мембранах, получивших название жидких, основное сопротивление переносу вещества связано с диффузией этого вещества через жидкую пленку, сформированную следующими способами:

1) тонкую жидкую пленку располагают свободно либо заключают в отверстиях стенки или сетки сепараторов, отделяющих две жидкости, подлежащих разделению;

2) тонкий слой жидкости (или пленку) заключают между двумя параллельными полимерными пленками;

3) создают жидкую пленку, связанную с материалом подложки и перекрывающую ее поры;

4) «мембранная» жидкость охватывает капли жидкости (дисперсная фаза), распределенные в другой жидкости (сплошная или дисперсионная фаза), т.е. система представляет собой эмульсию.

Поверхность жидких мембран, полученных первыми двумя способами, сравнительно невелика ($\approx 10 \text{ м}^2$ в 1 м^3 объема аппарата). Наибольшая поверхность жидких мембран (порядка нескольких тысяч квадратных метров в 1 м^3 объема аппарата) достигается при четвертом способе. Поэтому для промышленной реализации наиболее перспективны жидкие мембраны в эмульсионной системе. Применение, жидких мембран может быть эффективным при разделении как водных, так и неводных

систем. Широко исследуется их применение для выделения из растворов ионов тяжелых металлов, фенола, аммиака и других соединений.

Вещество, проходящее через жидкую мембрану, растворяется в ней, в растворенном состоянии диффундирует через мембрану и затем переходит в другую жидкую фазу. Чем тоньше мембрана, тем быстрее протекает перенос вещества.

На практике часто сталкиваются с необходимостью образования эмульсии со следующим чередованием фаз: вода – масло – вода. Для стабилизации этой системы применяют поверхностно-активные вещества – эмульгаторы, в частности эмульгаторы неионогенного характера. Снижение поверхностного натяжения между двумя несмешивающимися жидкостями благоприятствует образованию эмульсии. Эмульгаторы должны взаимодействовать как с водой, так и с маслом, т.е. они должны представлять собой амфотерные молекулы, одна часть которых имеет полярную структуру (гидрофильная часть), а другая неполярную (гидрофобная часть). Гидрофильная часть молекул эмульгатора находится в воде, а гидрофобная в масле. При механической обработке системы, например при перемешивании, фаза с более высоким поверхностным натяжением переходит в дисперсное состояние, а фаза с меньшим поверхностным натяжением остается сплошной.

Процесс разделения с помощью жидких мембран может быть осуществлен в аппаратах для проведения жидкостной экстракции, например в распылительной колонне или в роторнодисковом экстракторе. Разрушение эмульсии после завершения процесса разделения с целью выделения из внутренней (дисперсной) фазы перенесенного вещества может быть осуществлено термическим или электростатическим методом.

Единый механизм, справедливый для всех мембранных процессов, еще неразработан, поэтому каждый мембранный процесс нужно рассматривать отдельно, так как механизмы этих процессов могут резко различаться. Однако при изучении и анализе механизма любого мембранного процесса необходимо учитывать три основных фактора и их взаимосвязь:

- 1) структуру мембраны по толщине (пористая или непористая, изотропная или анизотропная);
- 2) физико-химические свойства разделяемой системы (для растворов очень важно учитывать их основные термодинамические свойства);
- 3) взаимодействие разделяемой смеси с материалом мембраны.

В случае если хотя бы один из этих факторов не будет учтен, это может привести к принципиальной ошибке при разработке модели механизма того или иного мембранного процесса.

Силы взаимодействия разделяемых веществ с полимерными мембранами могут меняться в широких пределах. Слабое взаимодействие наблюдается, например, при проникании через мембрану газа, которое в основном определяется диффузией. Этим объясняются небольшие отличия в скоростях проникания различных газов через однотипные полимерные мембраны. Скорость же проникания через полимеры, различные по свойствам, может отличаться на пять порядков. Такая большая разница обусловлена различиями в подвижности и гибкости полимерных цепей, которые в свою очередь связаны с полярностью и размерами молекул.

На перенос разделяемых веществ через мембрану большое влияние оказывают структурные свойства растворителей (например, воды) и взаимодействие их с мембраной. Вода содержит связанные водородной связью молекулярные группы, состоящие примерно из сотни молекул каждая. Устойчивость таких молекулярных групп зависит не только от температуры, но и от природы растворенных в ней веществ, и от физико-химических свойств мембраны.

К основным мембранным методам разделения относятся обратный осмос, ультрафильтрация, испарение через мембрану, диализ, электродиализ, диффузионное разделение газов.

Процесс обратного осмоса заключается в фильтровании растворов под давлением, превышающим осмотическое, через полупроницаемые мембраны, пропускающие растворитель и задерживающие молекулы либо ионы растворенных веществ. В основе описываемого метода лежит явление осмоса – самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор.

Если в емкость, разделенную мембраной, залить растворы с разной концентрацией солей, то будет наблюдаться самопроизвольный переход молекул воды в зону меньшей концентрации раствора (рис. 1.10). Движущей силой этого процесса будет разность осмотических давлений по обе стороны мембраны. Если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое, то перенос растворителя будет происходить в обратном направлении, что нашло отражение в названии процесса «обратный осмос».

Осмотические давления растворов могут достигать десятков мегапаскалей. Рабочее давление в обратноосмотических установках должно быть значительно больше, поскольку их производительность определяется движущей силой процесса – разностью между рабочим давлением и осмотическим. Движущую силу ΔP обратного осмоса в случае приме-

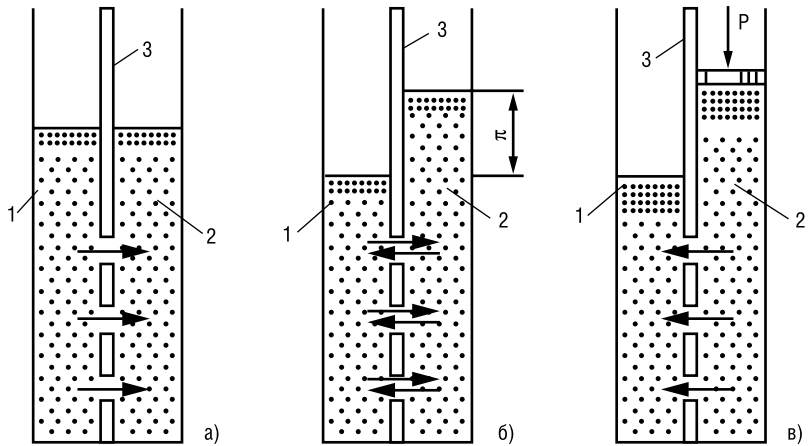


Рис 1.10. Принципиальная схема прямого и обратного осмоса:
 а – начало осмотического переноса: б – равновесное состояние: в – обратный осмос:
 1 – пресная вода: 2 – соленая вода: 3 – мембрана

нения идеально селективной мембраны (т.е. при $\phi = 100\%$) определяют разностью рабочего давления P и осмотического давления π_3 разделяемого раствора у поверхности мембраны, т. е.

$$\Delta P = P - \pi_3 \tag{1.22}$$

Так как мембраны не обладают идеальной селективностью, и наблюдается некоторый переход через них растворенного вещества, при расчете движущей силы учитывают осмотическое давление π_2 пермеата:

$$\Delta P = P - (\pi_3 - \pi_2) = P - \Delta \pi \tag{1.22a}$$

Однако определение величины осмотического давления у поверхности мембраны π_3 часто затруднительно, обычно его приравнивают к осмотическому давлению π_1 в разделяемом растворе, т. е. $\pi_3 \approx \pi_1$.

По капиллярно-фильтрационной модели селективной проницаемости на поверхности и внутри пор лиофильной мембраны (рис. 1.11), погруженной в раствор электролита, образуется поверхностный слой связанной воды толщиной t_c .

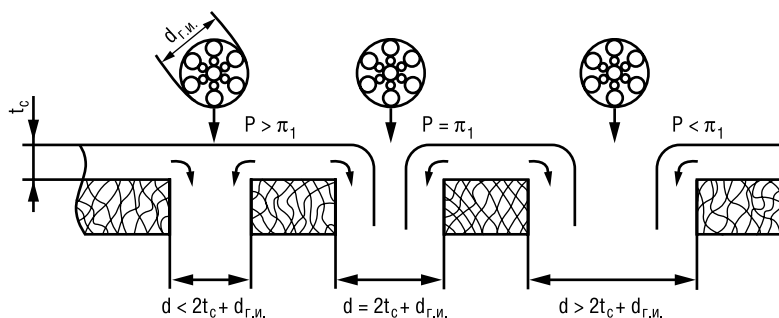


Рис. 1.11. К объяснению механизма полупроницаемости мембран

Связанная вода имеет пониженную растворяющую способность, поэтому ее присутствие в порах мембраны – одна из основных причин того, что ионы (или молекулы), для которых связанная вода практически не является растворителем, не проходят через мембрану. Если диаметр пор мембраны $d \leq 2t_c + d_{г.и.}$ (где $d_{г.и.}$ – диаметр гидратированного иона), то через поры будет проходить преимущественно вода, что и обуславливает селективность таких мембран.

Обычно мембраны имеют поры различного диаметра, в том числе и крупные ($d > 2t_c + d_{г.и.}$), а связанная вода, хотя и в малых количествах, но все же растворяет неорганические соли. Поэтому селективность мембран тем выше, чем больше толщина слоя связанной воды и чем больше гидратирующая способность иона, определяемая энергией или теплотой гидратации.

Из анализа рассмотренной модели следует:

1. Материал мембраны должен быть лиофильным, т. е. мембрана должна обладать селективной сорбцией по отношению к проникающему компоненту;

2. Диаметр пор не должен превышать сумму удвоенной толщины слоя связанной воды и диаметра гидратированного иона (так как разделение происходит на границе раздела мембрана – раствор, указанный размер пор не обходит лишь в поверхностном слое мембраны, обращенном к раствору);

3. Для снижения гидравлического сопротивления целесообразно изготовление мембран с анизотропной структурой по толщине или комбинированных с минимально возможной толщиной активного слоя.

Важным преимуществом процессов обратного осмоса является простота конструкций аппаратов для их осуществления, а также проведение процессов при температуре окружающей среды.

Ультрафильтрация. Этот процесс мембранного разделения растворов высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений, а также фракционирования и концентрирования высокомолекулярных соединений. Он протекает под действием разности давлений до и после мембраны.

Ультрафильтрацию, в отличие от обратного осмоса, используют для разделения систем, в которых молекулярная масса растворенных компонентов намного больше молекулярной массы растворителя. Например, для водных растворов принимают, что ультрафильтрация применима тогда, когда хотя бы один из компонентов системы имеет молекулярную массу от 500 и выше.

Поскольку осмотические давления высокомолекулярных соединений малы (как правило, они не превышают десятых долей мегапаскала), при расчете движущей силы процесса ультрафильтрации ими часто можно пренебречь. Поэтому ультрафильтрацию проводят при сравнительно невысоких давлениях (0,2–1,0 МПа). Если же ультрафильтрации подвергают раствор достаточно высокой концентрации или если происходит отложение на мембране задерживаемого вещества, то при расчете движущей силы процесса следует учитывать осмотическое давление раствора высокомолекулярного вещества у поверхности мембраны.

В процессах обратного осмоса и ультрафильтрации исходная среда разделяется на два раствора с разными концентрациями примесей. Эффективность процессов обратного осмоса и ультрафильтрации в значительной мере зависит от свойств применяемых мембран. Они должны обладать заданной селективностью, высокой удельной проницаемостью устойчивостью к химическим и механическим воздействиям, постоянством характеристик в процессе эксплуатации и невысокой стоимостью.

Если мембранный процесс применяют для отделения от раствора крупных коллоидных частиц или взвешенных микрочастиц (размером порядка 0,1–10 мкм), то его называют микрофильтрацией (иногда – мембранной фильтрацией). Он протекает под действием разности давлений по обе стороны микрофильтра.

Микрофильтрацию проводят при очень небольших рабочих давлениях (порядка десятых и даже сотых долей мегапаскалей). Этот процесс занимает промежуточное место между ультрафильтрацией и обычной фильтрацией без резко выраженных границ. Он получил широкое распространение в электронной, медицинской, химической, микробиологической и других отраслях промышленности для концентрирования тон-

ких суспензий (например, латексов), осветления (удаления взвешенных веществ) различных растворов, очистки сточных и природных вод и т. д. Применение микрофльтрации эффективно для подготовки жидкостей перед проведением процесса обратного осмоса и ультрафльтрации (например, перед опреснением морской и солоноватых вод).

В некоторых классификациях вводят еще один баромембранный процесс – нанофльтрацию, которая занимает промежуточное положение между обратным осмосом и ультрафльтрацией. Считают, что нанофльтрацией можно разделить и концентрировать вещества с молекулярной массой 300–3000.

Поверхностные явления на границе мембрана – раствор, свойства раствора и растворенного – вещества (для микрофльтрации – свойства диспергированных частиц) в равной степени оказывают существенное влияние на разделение обратным осмосом, ультра- и микрофльтрацией. Так, при радиусах пор 100–200 нм и меньше (что соответствует радиусу пор мембран для микрофльтрации) вязкость воды заметно увеличивается, а ее подвижность уменьшается. Вязкость же таких гидрофобных жидкостей, как бензол и тетрахлорид углерода, остается без изменения, и они текут как обычные ньютоновские жидкости.

Присутствие неподвижного или малоподвижного слоя воды в порах мембран для ультра- и микрофльтрации подтверждается также анализом зависимости селективности ультра- и микрофилтров от соотношения радиусов частиц в разделяемой системе r и пор R (рис. 1.12). Из этого рисунка следует, что для достижения при ультра- и микрофльтрации $\phi \approx 100\%$ при диаметре частиц в разделяемой системе порядка нескольких микрометров и менее, достаточно соблюдение условия $R/r \leq 3$. Это соотношение позволяет в первом приближении подбирать мембраны с рациональным размером пор для ультра- или микрофльтрации, если известно значение r .

В химической, микробиологической, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности часто сталкиваются с необходимостью очистки растворов высокомолекулярных соединений (полимеров, белков и т. д.) и коллоидных систем от низкомолекулярных примесей (неорганических солей, спиртов и т. д.). Применяемые в настоящее время для решения этой задачи методы очистки имеют существенные недостатки: необходимость использования химических реагентов, растворителей и сорбентов, многостадийность, большие потери целевого продукта, трудоемкость, сложность автоматизации, образование значительного количества сточных вод. Для этой цели можно с высокой эффективностью использовать диафльтрацию.

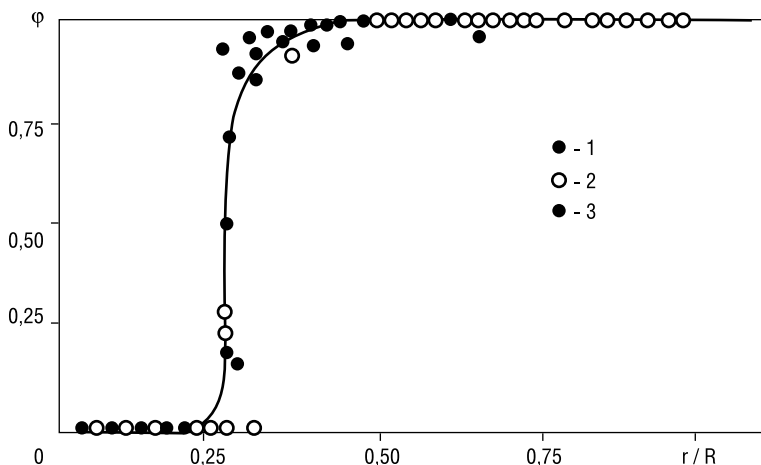


Рис. 1.12. Зависимость селективности мембраны ϕ от отношения радиусов частиц r и пор R : 1 – для глобулярных белков на мембранах серии УАМ; 2 – для полистирольных латексов на мембранах серии ФМ; 3 – для полистирольных латексов на мембранах «ядерные фильтры»

Диафильтрация – это способ проведения баромембранного процесса разделения жидких систем (чаще ультрафильтрации), используемый в случаях, когда мембрана обладает заметной различной селективностью по отношению к разделяемым компонентам раствора. При диафильтрации в разделяемый раствор вводят растворитель, расход которого обычно равен количеству отбираемого пермеата. Компонент раствора, плохо задерживаемый мембраной (НС), переходит вместе с растворителем в пермеат, и таким образом в аппарате происходит очистка компонента, по отношению к которому мембрана высокоселективна (ВС). С помощью диафильтрации можно практически нацело разделить компоненты раствора. Если же на мембране с подобными характеристиками проводить, например, обычную ультрафильтрацию, то концентрация ВС в исходном растворе повысится, а концентрация НС остается практически неизменной.

Диафильтрация на основе баромембранных методов разделения не сопровождается фазовыми и химическими превращениями, проводится при невысоких температурах. Это позволяет очищать раствор соединений, которые весьма чувствительны к внешним воздействиям, не

ухудшая качества продукции, обеспечивает простоту технологического оформления и низкую стоимость процесса очистки.

В промышленности часто приходится разделять разбавленные растворы, содержащие ионы электролитов с близкими свойствами. Для выделения из многокомпонентных растворов нужного электролита перспективно использовать комбинированный метод, включающий комплексообразование и ультрафильтрацию (КОУФ). Он состоит в том, что ионы электролита, подлежащего выделению, образуют с введенным в разделяемый раствор высокомолекулярным полиэлектролитом (так называемым комплексообразователем) координационные соединения – полимерные комплексы. Размер этих комплексов намного больше размера несвязанных ионов, поэтому при продавливании раствора через ультрафильтрационную мембрану последние вместе с растворителем проходят через нее, образуя пермеат, а полимерный комплекс остается в ретанте.

Схема процесса селективного извлечения ионов ценных металлов с использованием комплексообразования и ультрафильтрации представлена на рис. 1.13.

Раствор предварительно очищают от взвесей, смешивают в реакторе 2 с водорастворимым полимером, который образует комплексные соединения только с металлами, подлежащими извлечению. Подготовленный таким образом раствор с металлополимерным комплексом насосом 3

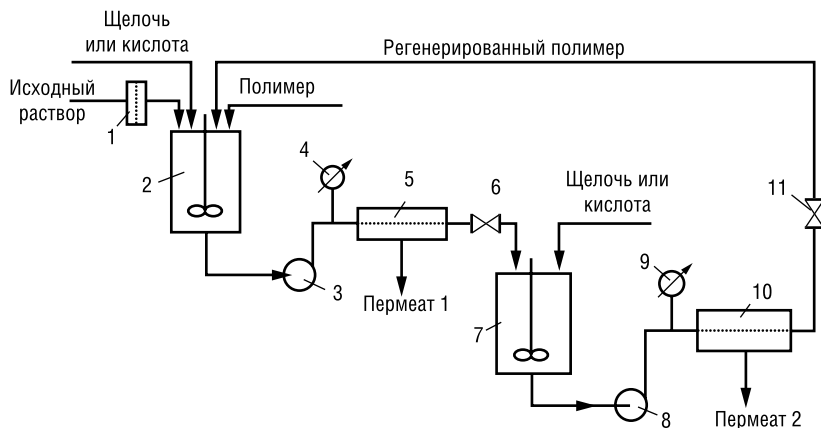


Рис. 1.13. Схема установки селективного извлечения ионов ценных металлов при сочетании комплексообразования и ультрафильтрации: 1 – фильтр механической очистки; 2 – реактор комплексообразования; 3, 8 – насосы; 4, 9 – манометры; 5, 10 – ультра-фильтрационные аппараты; 6, 11 – вентили – регуляторы давления; 7 – регенератор полимера

подают в первый ультрафильтрационный аппарат 5, в котором мембрана задерживает только полимерный комплекс, свободно пропуская в пермеат воду и соли не связанных в комплексы металлов. Ретант направляют в регенератор 7, в котором полимерный комплекс разрушается, например, в результате изменения рН раствора (пермеат-1 отводят из аппарата 5). Затем поток насосом 8 направляют во второй ультрафильтрационный комплексообразователь, а целевой продукт переходит в пермеат-2. Многократное использование комплексообразователя позволяет повысить экономичность проведения процесса КОУФ, особенно в том случае, когда требуется использовать дорогостоящий полимер.

Основные преимущества процесса КОУФ – высокая избирательность, большая производительность при незначительных энергозатратах. Процесс можно осуществлять в условиях непрерывного режима, что обуславливает возможность его автоматизации.

Электродиализ. Диализ в электрическом поле в десятки раз ускоряет процесс очистки растворов от электролитов. Электродиализ – это процесс разделения ионов веществ под действием постоянного электрического поля в растворе, когда положительные и отрицательные ионы удаляемого электролита перемещаются к соответствующим электродам, проникая при этом сквозь ионообменные мембраны. Эти мембраны, изготовленные из полимерных или неорганических материалов (поры размером $(2-8) \cdot 10^{-3}$ мкм), проницаемых для любых ионов, служат для отделения электролитов от неэлектролитов. Другой тип мембран, селективных, только для катионов или только для анионов, изготавливают из ионообменных смол. Ионообменные мембраны применяют для обессоливания растворов электролитов или фракционирования ионов.

Схема аппарата для проведения электродиализа для обессоливания с использованием анионообменных (А) и катионообменных (К) мембран приведена на рис 1.14. Аппарат для проведения электролиза состоит из ряда камер (ячеек), через которые прокачивают растворы электролитов. В крайних камерах расположены электроды 2. При прохождении электрического тока через пакет мембран в аппарате катионы мигрируют к отрицательно заряженному электроду – катоду, анионы к положительно заряженному электроду – аноду. Поскольку катионообменные мембраны пропускают только катионы, а анионообменные – только анионы, то камеры поочередно обогащаются и обедняются электролитом. В результате исходный раствор удается разделить на два потока – обессоленный и концентрированный.

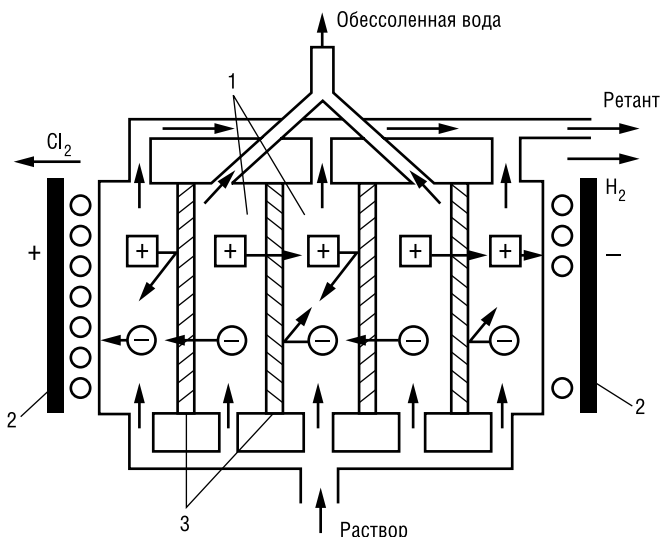


Рис. 1.14. Схема электродиализного плоскокамерного аппарата: 1 – камеры; 2 – электроды; 3 – мембраны (А – анионообменные и К – катионообменные)

Принцип действия применяемых в электродиализе ионообменных мембран рассмотрим на примере анионообменной мембраны. Эта мембрана содержит катионные группы, фиксированные в матрице смолы, из которой формируется мембрана.

Заряд фиксированных катионов нейтрализуется зарядом подвижных анионов, находящихся в порах смолы. При погружении такой мембраны в раствор электролита анионы раствора могут внедряться в матрицу смолы и замещать первоначально присутствующие в ней анионы, в то время как проникновению катионов препятствуют силы отталкивания их фиксированными в смоле катионами. Аналогично действуют и катионообменные мембраны.

Кроме разделения электролитов по знаку зарядов их ионов электролиз можно использовать для разделения одноименно заряженных ионов на основе различных скоростей их переноса через мембраны.

Наиболее распространенной конструкцией электродиализаторов является плоскокамерный аппарат (рис. 1.14). Однако в последние годы разработаны интересные конструкции аппаратов рулонного типа. Для снижения влияния концентрационной поляризации в меж-

мембранных камерах электродиализаторов монтируют сеткитурбулизаторы.

Для электродиализаторов, состоящих из n единичных ячеек, можно определить их основные характеристики по следующим уравнениям:

производительность (в экв/ч)

$$G = IFn/26,454; \quad (1.23)$$

общий перепад электрических потенциалов

$$\Delta E = E_D + I(R_M + R_P)n; \quad (1.24)$$

потребляемую мощность (в кВт)

$$N = (IF/1000) E_D + I(R_M + R_P)n/1000, \quad (1.25)$$

где I – плотность тока, A/cm^2 ; F – площадь мембраны, cm^2 ; E_D – сумма потенциалов разложения и перенапряжения на электродах; R_M и R_P – электрическое сопротивление соответственно мембраны и раствора прохождению тока, $Om \cdot cm^2$.

Наиболее широко электродиализ используют для обессоливания и концентрирования растворов электролитов; например для опреснения морской воды, обессоливания сахарных растворов, молочной сыворотки и др. В последние годы электродиализ широко применяют для извлечения минерального сырья из природных соленых вод.

Расчет мембранных процессов и аппаратов. Полный расчет мембранных установок включает технологический, гидравлический и механический расчеты. В ряде случаев, когда используют системы подогрева или охлаждения, растворов, необходим также тепловой расчет. В ходе технологического расчета определяют необходимую поверхность мембран, жидкостные потоки и их состав. Цель гидравлического расчета – определение гидравлического сопротивления аппаратов и арматуры, механического – обоснование размеров элементов аппаратов и выбор арматуры для работы установки при соответствующих давлениях. Тепловой расчет позволяет определить необходимую поверхность теплопередачи и расход тепло- и хладоносителей.

Материальный баланс баромембранных процессов. Обычно мембранные процессы проводят при постоянной температуре и давлении. Заданными элементами являются: количество исходного раствора L_0 (кг/ч) и его состав c_0 (кг/кг), концентрация пермеата c_2 (кг/кг), а также выход пермеата α :

$$\alpha = W/L_o \quad (1.26)$$

где W – расход пермеата, кг/ч.

По выходу пермеата α определяют его количество:

$$W = \alpha L_o \quad (1.27)$$

Материальный баланс по потокам:

$$L_o = L + W \quad (1.28)$$

где L – расход ретанта (концентрата).

Из выражения (1.28) находят расход ретанта:

$$L = L_o - W \quad (1.29)$$

Материальный баланс по компоненту:

$$L_o c_o = L c_1 + W c_2 \quad (1.30)$$

тогда состав c_1 ретанта:

$$c_1 = (L_o c_o - W c_2) / (L_o - W) \quad (1.31)$$

или

$$c_1 = c_o (W/L_o) c_2 / (1 - (W/L_o)). \quad (1.32)$$

Полученные выше уравнения могут быть использованы и для расчета других мембранных процессов.

С учетом выражения (1.28) последнее уравнение примет следующий вид:

$$c_1 = (c_o - \alpha c_2)(1 - \alpha). \quad (1.33)$$

После этого определяют селективность ϕ мембраны. По величине ϕ с учетом свойств разделяемого раствора по справочникам подбирают соответствующую марку мембраны. Затем для этой мембраны находят зависимость удельной производительности мембраны от состава разделяемого раствора над мембраной:

$$G = f(c_1) \quad (1.34)$$

Зная величины G и c_1 находят поверхность F полупроницаемой мембраны:

$$F = W/G = \alpha L_o / f(c_1) \quad (1.35)$$

Расчет поверхности мембраны. Расчет проводят на основе уравнения массопередачи. Разработка методов расчета мембранных процессов и аппаратов непосредственно связана с анализом механизма процессов. При решении данной проблемы возможны различные подходы. Один подход состоит в том, чтобы на основе уравнений гидродинамики (Навье-Стокса и неразрывности потока) и массопереноса (конвективной и молекулярной диффузии) получить уравнения для определения основных технологических характеристик (селективности, проницаемости, требуемой поверхности мембран). Однако трудно найти распределение концентраций в пограничных слоях фаз, часто затруднительно определить поверхность контакта фаз и т. д. Поэтому часто используют другой подход, широко применяемый в инженерных расчетах тепло-массообменной аппаратуры: процесс разбивают на отдельные стадии, находят уравнения для определения скорости переноса на каждой стадии и по уравнению массопередачи рассчитывают необходимую поверхность массопереноса, в данном: случае – рабочую поверхность мембраны. К достоинству такого метода следует отнести, прежде всего, возможность получения обобщенных зависимостей для определения скоростей отдельных стадий процесса, что в конечном итоге позволяет рассчитывать мембранные аппараты без проведения предварительных экспериментов.

В общем случае количество вещества, проходящего через мембрану, можно определить по основному кинетическому уравнению массопередачи:

$$M = KF\Delta_{cp}\tau, \quad (1.36)$$

где K – коэффициент массопередачи; F – рабочая поверхность мембраны; Δ_{cp} – движущая сила мембранного разделения; τ – продолжительность процесса.

Из уравнения (1.36) получаем выражения для определения рабочей поверхности мембраны:

$$F = M / (K \Delta_{\text{cp}} \tau) \quad (1.37)$$

Если принять, что M – количество какого-либо компонента (или компонентов) смеси, переходящего через мембрану, то M можно определить из уравнения материального баланса (обычно допустимый перенос компонента разделяемой смеси через мембрану задается).

Коэффициент массопередачи K при переносе вещества через мембрану равен:

$$K = 1 / ((1/\beta_1) + (\delta/\lambda_m) + (1/\beta_2)), \quad (1.38)$$

где β_1 – коэффициент массоотдачи от потока разделяемой смеси к поверхности мембраны; δ – толщина мембраны; λ_m – коэффициент массопроводности мембраны; β_2 – коэффициент массоотдачи от мембраны в поток пермеата.

Коэффициент массопередачи K может быть выражен через общее сопротивление R переносу мембраны ($K = 1/R$), причем

$$R = r_1 + r_m + r_2 = (1/\beta_1) + (\delta/\lambda_m) + (1/\beta_2), \quad (1.39)$$

где $r_1 = 1/\beta_1$ и $r_2 = 1/\beta_2$ – сопротивление массопереносу соответственно со сторон разделяемой смеси и пермеата; $r_m = \delta/\lambda_m$ – сопротивление массопереносу в мембране.

Вклад отдельных видов сопротивлений в общее (R) различен и зависит от типа мембранного процесса и условий его проведения. Например, при обратном осмосе и ультрафильтрации обычно пренебрежимо малой является величина r_2 .

Наиболее сложным при использовании уравнения (1.39) для расчета рабочей поверхности мембраны является определение значения r_m . Поэтому для такой задачи приходится ставить эксперимент. Кроме того, для ряда мембранных процессов не всегда легко определить значение Δ_{cp} . Поэтому расчет рабочей поверхности мембран на основе уравнения массопередачи нуждается в дальнейшей разработке.

Особое место при расчете мембранных процессов занимает учет явления концентрированной поляризации.

Расчет концентрационной поляризации. В процессе разделения, например жидких систем, через мембрану проходит преимущественно растворитель. При этом концентрация растворенного вещества в пограничном слое у поверхности мембраны повышается. Повышение концентрации происходит до тех пор, пока диффузионный поток растворенного вещества из пограничного слоя в разделяемый раствор не

уравновесится потоком растворенного вещества через мембрану с установлением так называемого динамического равновесия.

Отношение концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны к его концентрации в разделяемом растворе называют концентрационной поляризацией. Ее влияние на рабочие характеристики мембран отрицательно, так как вследствие увеличения осмотического давления раствора снижается движущая сила процесса разделения. Кроме того, при этом возможно выпадение в осадок и осаждение на мембране труднорастворимых солей, гелей высокомолекулярных соединений, что вызывает необходимость внеочередной чистки или замены мембран.

Расчет концентрационной поляризации проводят, исходя из различных моделей процесса массопереноса растворенного вещества через мембрану. При использовании модели с распределением концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны, показанным на рис. 1.15, предполагают, что растворенное вещество переносится в пограничном слое молекулярной диффузией и конвекцией.

В этом случае:

$$G_2 = -D (dc/dy) - G_1 c, \quad (1.40)$$

где G_1 и G_2 – удельная проницаемость мембраны соответственно по растворителю и растворенному веществу; D – коэффициент диффузии растворенного вещества в растворе; c – концентрация растворенного вещества; y – расстояние от рассматриваемой точки до поверхности мембраны.

Введем понятие истинной селективности φ_n , т. е. селективности с учетом явления концентрационной поляризации:

$$\varphi_n = (c_3 - c_2) / c_3, \quad (1.41)$$

где c_3 – концентрация растворенного вещества у поверхности мембраны.

При допущении постоянства потока растворенного вещества по всей длине пограничного слоя:

$$G_2 = -(1 - \varphi_n) c_3 G_1 \quad (1.42)$$

С учетом уравнений (1.41) и (1.42) получим:

$$D(dc/dy) + c_1 G_1 = (1 - \varphi_n) c_3 G_1 \quad (1.43)$$

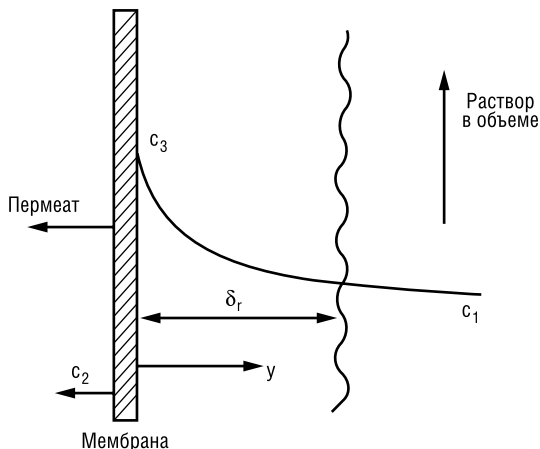


Рис. 1.15. Распределение концентрации в пограничном слое

Граничными условиями являются: при $y = 0$ $c = c_3$; при $y = \delta_r$ $c = c_1$, где δ_r – толщина пограничного слоя.

Интегрируя уравнение (1.43), получим:

$$c_3 / c_1 = КП = \exp(G_1 \delta_r / D) / (\varphi_{и} + (1 - \varphi_{и}) \exp(G_1 \delta_r / D)). \quad (1.44)$$

Отношение D/δ_r представляет собой не что иное как коэффициент массоотдачи β растворенного вещества от поверхности мембраны в объем раствора. Введя β в уравнение (1.44) получим

$$КП = \exp(G_1 / \beta) / (\varphi_{и} + (1 - \varphi_{и}) \exp(G_1 / \beta)). \quad (1.45)$$

В случае $\varphi_{и} = 1$ уравнение (1.45) упрощается:

$$КП = \exp(G_1 / \beta). \quad (1.46)$$

Если в уравнение (1.46) ввести фактор Чилтона–Коль-Борна, равный при турбулентном режиме движения разделяемого раствора $j = (\beta/\omega)(Pr')^{2/3}$, получим следующее уравнение:

$$КП = \exp((G_1 / j\omega)(Pr')^{2/3}) / (\varphi_{и} + (1 - \varphi_{и}) \exp((G_1 / j\omega)(Pr')^{2/3})) \quad (1.47)$$

где ω – средняя скорость движения разделяемого раствора; $Pr^* = \nu/D$ – диффузионный критерий Прандтля; ν – кинематическая вязкость разделяемого раствора.

Введя в уравнение (1.47) выражение для определения наблюдаемой селективности $\varphi = 1 - c_2/c_1$ получим равенство, применимое для описания процесса обратного осмоса в плоском межмембранном канале:

$$\ln[(1 - \varphi)/\varphi] = (G_1 / j\omega)(Pr^*)^{2/3} + \ln[(1 - \varphi_n) / \varphi_n]. \quad (1.48)$$

Расчетные данные, иллюстрирующие зависимость концентрационной поляризации от проницаемости мембраны и числа Рейнольдса ($Re = \omega d/\nu$) в турбулентном потоке при концентрировании 4%-го водного раствора хлорида натрия с помощью трубчатых мембран, приведены на рис. 1.16, из которого видно, что концентрационная поляризация особенно значительна для мембран с высокой проницаемостью при небольших значениях Re .

Для определения коэффициента массоотдачи, входящего в формулы расчета концентрационной поляризации, предложен ряд уравнений, которые приведены в специальной литературе. На массоперенос, особенно при разделении растворов электролитов, плотность которых сильно зависит от концентрации растворенного вещества, может существенно влиять естественная конвекция. В аппаратах с горизонтальными плоскими мембранными каналами естественная конвекция вносит существенный вклад в массоперенос при условии, что

$$(p_2 - p_1)g^2 / (\rho_1 \nu \omega) \gg 1, \quad (1.49)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотность раствора соответственно в ядре потока и непосредственно у поверхности мембраны; g – ускорение свободного падения.

Критериальное уравнение для расчета коэффициентов массоотдачи при естественной конвекции имеет вид:

$$Nu' = A Ga^n (Pr^*)^m (b/l)^q. \quad (1.50)$$

где $Ga = gb^3/\nu^2$ – критерий Галилея; b – расстояние между мембранами; l – определяющий геометрический размер; A, n, m, q – константы.

Выше уже отмечалось, что концентрационная поляризация приводит к загрязнению мембран. Но этим не исчерпывается ее отрицательная

роль в мембранных процессах. Именно она определяет сопротивление массообмену со стороны разделяемого раствора. Из-за повышения концентрации у поверхности снижаются селективность и удельная производительность мембран. Причем, поскольку отнесение концентраций растворенных веществ у поверхности мембраны и в объеме разделяемого раствора экспоненциально возрастает с увеличением удельной производительности, то концентрационная поляризация может явиться фактором, лимитирующим проницаемость мембран в процессах ультрафильтрации и обратного осмоса. И усилия, направленные на создание новых высокопроизводительных мембран, могут оказаться напрасными, если одновременно не развивать способы ее эффективного снижения.

Эти способы можно, разделить на две группы: 1) способы, связанные с интенсификацией массоотдачи от поверхности мембран в ядро потока разделяемого раствора, что позволяет с той или иной степенью эффективности выравнять концентрации у поверхности мембран и в объеме раствора; 2) способы, основанные на установлении низкой проницаемости, при которой концентрационная поляризация не достигает значительных величин. Последние носят пассивный характер и скорее должны рассматриваться как условия, при которых КП не представляет собой серьезную проблему.

Способы снижения КП целесообразно использовать при ультрафильтрации, несмотря на то, что они сопряжены со значительными осложнениями аппаратного оформления процесса или его организации. В обратном осмосе достаточно эффективными являются более простые способы, связанные с увеличением гидравлического сопротивления межмембранного канала, во-первых, благодаря тому, что концентрационная поляризация имеет меньшую величину, чем при ультрафильтрации, а, во-вторых, из-за значительно более высоких рабочих давлений увеличение гидравлического сопротивления меньше, сказывается на росте затрат энергии на процесс.

Наибольшее влияние концентрационная поляризация оказывает на характеристики процесса разделения жидких смесей.

Аппараты для мембранных процессов должны удовлетворять следующим требованиям: иметь большую рабочую поверхность мембран в единице объема аппарата; быть доступными для сборки и монтажа; жидкость при движении по секциям или элементам должна равномерно распределяться над мембраной и иметь достаточно высокую скорость течения для унижения вредного влияния концентрационной поляризации; при этом перепад давления в аппарате должен быть по возможности небольшим.

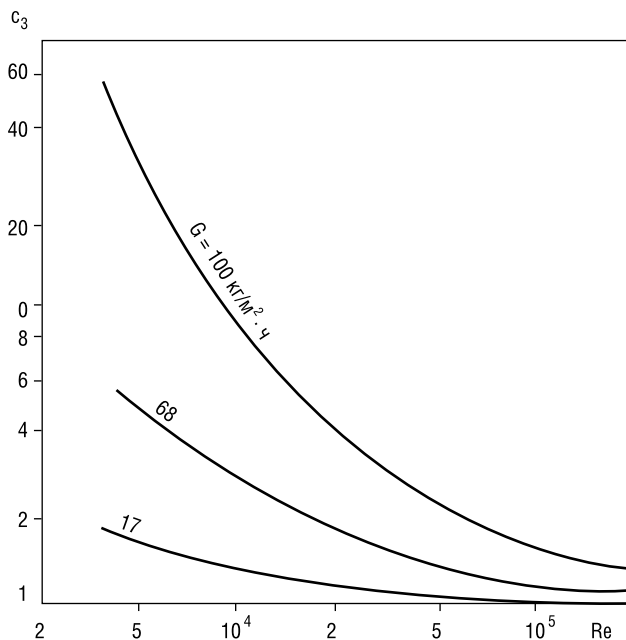


Рис. 1.16. Концентрационная поляризация в турбулентном потоке

При конструировании мембранных аппаратов необходимо учитывать также требования, обусловленные работой аппарата при повышенных давлениях: обеспечение механической прочности, герметичности и др. Создать аппарат, который в полной мере удовлетворял бы всем перечисленным требованиям, по-видимому, невозможно. Поэтому для каждого конкретного процесса разделения следует подбирать аппарат такой конструкции, которая обеспечивала бы наиболее выгодные условия проведения процесса.

Аппараты для мембранных процессов подразделяют на четыре основные типа, отличающиеся способом укладки мембран: аппараты с плоскокамерными мембранными элементами, с трубчатыми мембранными элементами, с мембранными элементами рулонного типа и с мембранами в виде полых волокон. Эти аппараты могут быть корпусные и бескорпусные. По положению мембранных элементов их делят на горизонтальные и вертикальные; по условиям монтажа – на разборные и неразборные. В зависимости от конструкции аппаратов и схемы установок,

аппараты могут работать как в режиме идеального вытеснения, так и в режиме идеального перемешивания.

Аппараты с плоскокамерными мембранными элементами находят применение в установках небольшой производительности. Типичным является аппарат типа «фильтр-пресс», схема которого представлена на рис. 1.17.

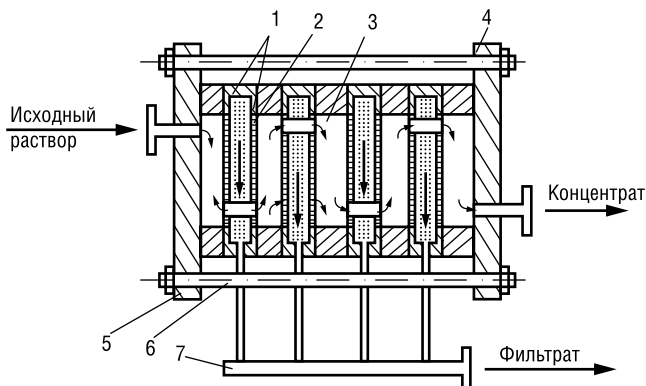


Рис. 1.17. Схема аппарата с плоскокамерными фильтрующими элементами типа «фильтр-пресс»:
1 – мембраны; 2 – пористые пластины; 3 – камеры; 4, 5 – крышки; 6 – шпильки;
7 – коллектор

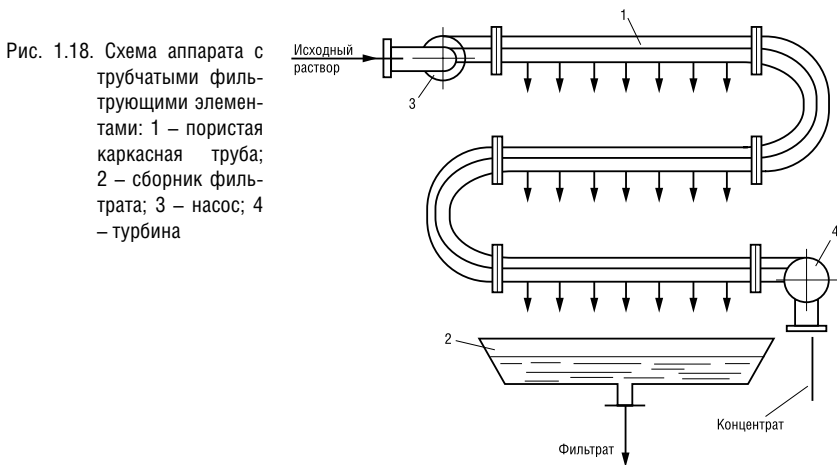
Аппарат собран из разделяющих элементов, каждый из которых состоит из двух мембран 1, уложенных по обе стороны плоской пористой дренажной пластины 2, предназначенной для сбора и стока фильтрата. Дренажные пластины расположены на небольшом расстоянии друг от друга (0,5–5 мм), образуя камеры 3 для протока разделяемого раствора. Пакет фильтрующих элементов зажимается между двумя крышками 4, 5 и стягивается болтами или шпильками 6. Исходный раствор последовательно перетекает через все камеры, концентрируется и в виде концентрата выводится из аппарата. Прошедший через мембраны фильтрат поступает в пористые дренажные пластины и через коллектор 7 выводится из аппарата.

Эффективность работы аппарата зависит не только от мембран; но и в значительной степени от материала дренажных пластин, которые служат для восприятия высокого давления и отвода фильтрата. В качестве дренажных пластин используют металлические и пластмассовые листы с

фрезерованными и высверленными каналами для отвода фильтрата; пористые (спрессованные из порошков) металлические, пластмассовые и керамические листовые материалы; тканые материалы из натуральных, искусственных, синтетических и металлических волокон; различные виды бумаги, фетра и войлока; всевозможные сочетания перечисленных материалов.

Аппараты типа «фильтр-пресс» просты в изготовлении, удобны в монтаже и эксплуатации, в них легко произвести замену мембран. К недостаткам следует отнести лишь относительно невысокую удельную (на 1 м^3 объема аппарата) поверхность мембран – $60\text{--}300 \text{ м}^2/\text{м}^3$) и ручную сборку и разборку аппарата.

Аппараты с трубчатыми фильтрующими элементами. Схема такого аппарата представлена на рис. 1.18.



Основным узлом является изготовленная из керамики, металлокерамики, пластмассы или металлической ткани пористая труба 1, на внутренней поверхности которой расположена полупроницаемая мембрана. Внутрь трубы под давлением подают исходный раствор, который, проходя по трубе, концентрируется и выводится из аппарата в виде концентрата. Фильтрат, проникая через мембрану и пористую каркасную трубу, вытекает из межтрубного пространства и собирается в сборник 2. Давление исходного раствора создается насосом 3, а сброс давления при выводе концентрата из аппарата осуществляется через турбину 4, благодаря которой часть энергии возвращается.

Трубчатый фильтрующий элемент (рис. 1.19) представляет собой сменный узел аппаратов для проведения обратного осмоса или ультрафильтрации, состоящий из полупроницаемой мембраны 1, дренажного каркаса, изготовленного из пористой трубки 2, и дренажной прокладки 3, предотвращающей вдавливание мембраны в каналы пористой трубки и ее разрыв под действием давления рабочей среды.

Различают три типа трубчатых фильтрующих элементов: с полупроницаемой мембраной на внутренней (рис. 1.19) или на наружной поверхности трубки, а также с комбинированным ее расположением.

Из аппаратов с трубчатыми мембранными элементами наибольшее применение получили аппараты с мембраной внутри трубки. Они имеют следующие преимущества: малую материалоемкость из-за отсутствия корпуса; низкое гидравлическое сопротивление потоку пермеата в связи с небольшой длиной дренажного канала; хорошие гидродинамические условия работы мембраны, т. е. равномерное движение потока раствора с высокой скоростью над ее поверхностью и отсутствием застойных зон; возможность механической очистки мембранных элементов от осадка без разборки аппарата; удобство установки трубчатых мембранных элементов в аппараты; надежность герметизации аппарата.

Недостатки аппаратов этого типа: малая удельная поверхность мембран в аппарате ($60\text{--}200\text{ м}^2/\text{м}^3$); необходимость повышенной точности изготовления и механической обработки внутренней поверхности

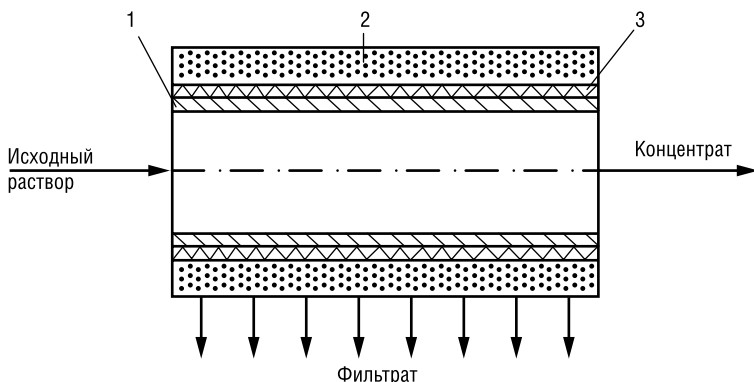


Рис. 1.19. Трубчатый фильтрующий элемент с мембраной внутри пористой трубки: 1 – полупроницаемая мембрана; 2 – пористая трубка; 3 – дренажная прокладка

дренажного каркаса; невозможность визуального контроля за протеканием процесса формирования мембран.

Аппараты с трубчатыми мембранными элементами нашли широкое применение для разделения ультра- и микрофильтрацией растворов, в которых возможно образование осадка, а также для опреснения обратным осмосом воды с высокой концентрацией солей.

Аппараты со спиральными фильтрующими элементами имеют значительно более высокую, чем предыдущие, плотность упаковки мембран, составляющую $300\text{--}800\text{ м}^2/\text{м}^3$ (рис. 1.20).

Высокая удельная поверхность мембран в таких аппаратах достигается за счет спиральных фильтрующих элементов в виде рулонов 1, помещаемых в трубе или в цилиндрическом корпусе 2 высокого давления. Спиральный фильтрующий элемент показан на рис. 1.21.

Пакет из двух полупроницаемых мембран 1 с расположенным между ними дренажным слоем 2 в виде спирали накручивается на фильтроотводящую трубу 3. Вместе с пакетом накручивается сетка-сепаратор 4, образующая спиральный канал, в который под давлением вводится исходный раствор. В процессе навивки спирального фильтрующего элемента кромки пакета для его герметизации проклеивают.

Исходный раствор течет в межмембранном канале с сеткой-сепаратором 4 вдоль оси навивки и выходит с противоположного конца в виде концентрата. Проникший через мембраны фильтрат движется по спиральному дренажному пористому слою к центральной оси и попадает в фильтроотводящую трубу, по которой и выводится из аппарата.

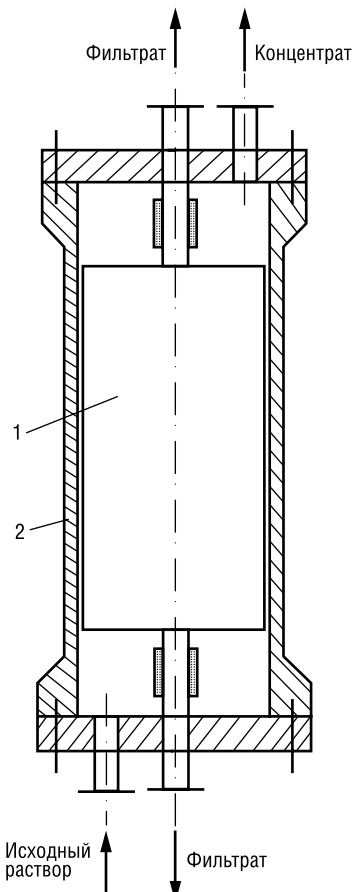


Рис. 1.20. Конструктивная схема аппарата со спиральным, фильтрующим элементом: 1 – спиральный фильтрующий элемент; 2 – корпус аппарата

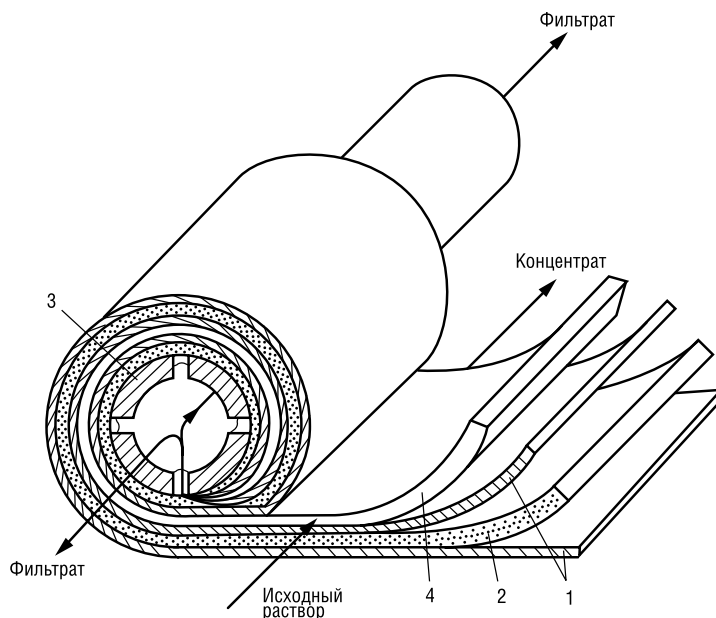


Рис. 1.21. Схема спиральной укладки полупроницаемых мембран в спиральном фильтрующем элементе: 1 – мембраны; 2 – дренажный слой для отвода фильтрата; 3 – фильтроотводящая перфорированная труба; 4 – сетка-сепаратор

Увеличение производительности аппаратов со спиральными фильтрующими элементами достигается максимальным развитием площади мембран за счет увеличения их ширины (до 900 мм) и длины (до 3 м), присоединения к фильтроотводящей трубе нескольких пакетов и установки в аппарате нескольких спиральных фильтрующих элементов.

К достоинствам аппаратов со спиральными фильтрующими элементами относятся большая плотность упаковки мембран, малая металлоемкость, механизированная сборка спиральных фильтрующих элементов и, главное, – высокая производительность всего аппарата.

Недостатки аппаратов этого типа – сложность монтажа пакетов некоторых конструкций, необходимость замены всего пакета при повреждении мембраны, высокое гидравлическое сопротивление, как межмембранных каналов, так и дренажного листа.

Аппараты с мембранами в виде полых волокон для процессов обратного осмоса и ультрафильтрации занимают особое место, так как

имеют очень высокую плотность укладки полупроницаемых мембран, равную 20000–30000 м²/м³. Это достигается использованием мембран в виде полых волокон малого диаметра (45–200 мкм) с толщиной стенки 10–50 мкм. Полые волокна-мембраны способны выдержать рабочее давление, равное десяткам мегапаскалей, поэтому аппараты с такими мембранами не требуют дренажных и поддерживающих устройств, что значительно снижает капитальные затраты, упрощает их сборку и эксплуатацию.

В аппаратах с мембранами в виде полых волокон предусматривается подача исходного раствора с наружной поверхности волокон или внутрь капилляра полого волокна. Следовательно, фильтрат в данных аппаратах отводится по капилляру полого волокна или собирается с наружной поверхности волокон.

Аппараты с полыми волокнами можно разделить на следующие группы: с параллельным расположением полых волокон, с цилиндрическими мембранными элементами, с U-образным расположением полых волокон.

Аппараты с полыми волокнами могут быть как безопорными, так и с опорно-распределительными трубками. Безопорные аппараты проще по устройству, но гидродинамические условия в них и распределение разделяемой смеси по сечению и длине аппарата хуже, чем в аппаратах с опорно-распределительными трубками. Для улучшения гидродинамических условий в аппаратах применяют различные распределительные устройства и турбулизаторы.

Аппарат с параллельным расположением полых волокон представлен на рис. 1.22. Аппарат, заключен в корпус 3 со штуцерами для ввода и вывода разделяемого раствора и с фланцами 2 для крепления сборников пермеата 1 и трубных решеток 5. Полые волокна в виде пучков 4 размещены в корпусе 3 аппарата параллельно его оси, а концы полых волокон с помощью эпоксидной смолы и уплотнений герметично закреплены в трубных решетках 5. Разделяемая смесь движется вдоль наружной поверхности полых волокон 4. Под давлением часть жидкости проходит через стенки волокон и по их внутренним капиллярам отводится в сборник, образуя пермеат. Концентрированный раствор – ретант непрерывно выводится из аппарата.

Аппараты рассмотренного типа имеют существенные недостатки, например: сложность крепления и герметизации пучков волокна, неравномерное распределение разделяемого раствора в пучках волокон и др. Отмеченные недостатки устранены в аппаратах с мембранными элементами в виде полых волокон, образующих один пучок (рис. 1.23).

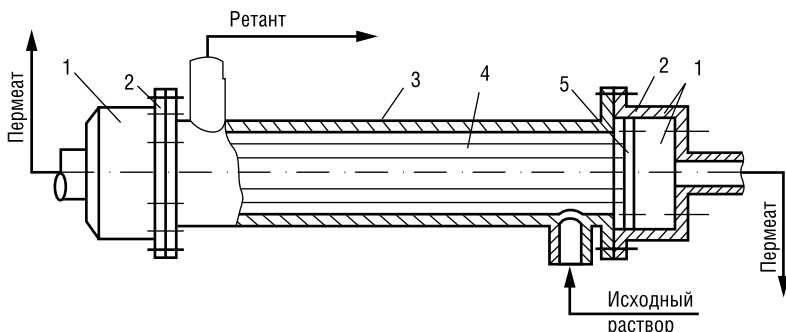


Рис. 1.22. Схема безопорного аппарата с параллельно расположенными полыми волокнами:
1 – сборники пермеата; 2 – фланцы; 3 – корпус; 4 – волокна; 5 – трубная решетка

В корпус 1 аппарата, снабженного штуцерами для подачи исходного раствора, отвода пермеата и ретанта, установлен пучок полых волокон 5. Волокна собраны в пучок с помощью спирально навитой нити 4, которая одновременно обеспечивает необходимый зазор между отдельными волокнами, что улучшает распределение разделяемого раствора в пучке волокон 5. В аппарате данной конструкции разделяемую жидкость можно прокачивать как вдоль наружной поверхности полых волокон, так и по капиллярным, каналам этих волокон.

Для повышения интенсивности перемешивания разделяемого раствора в аппарате монтируют распределительную трубу, в центральной части которой имеются отверстия для подачи разделяемого раствора внутрь пучка волокон.

Аппараты с мембранными элементами в виде полых волокон, образующих один пучок, имеют низкую материалоемкость. Однако недостаточная интенсивность перемешивания разделяемого раствора в аппаратах и жесткое крепление полых волокон в перемычках (трубных решетках) не позволяют использовать их для обработки растворов, содержащих взвешенные частицы.

Аппараты с U-образным расположением полых волокон (рис. 1.24) просты в изготовлении и сборке, удобны в монтаже и эксплуатации, имеют низкую материалоемкость. Поэтому они нашли широкое практическое применение. Фильтрующий элемент аппарата состоит из U-образного пучка 1 полых волокон длиной 1,5–2 м и шайбы 2, служащей для склеивания всех открытых концов полых волокон (обычно эпоксидной смолой). Шайба 2 опирается на пористую подложку 3. Шайба с под-

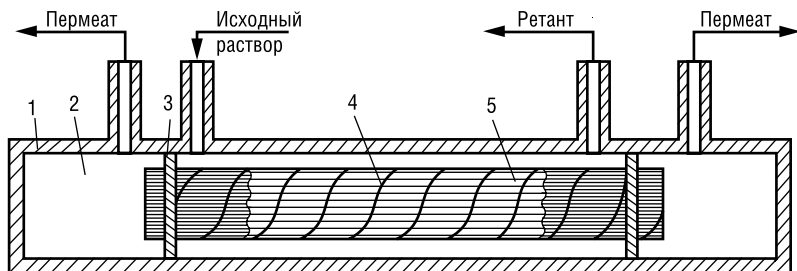


Рис. 1.23. Схема аппарата с одним пучком полых волокон: 1 – корпус; 2 – сборник пермеата; 3 – перемишка; 4 – спиральная нить; 5 – пучок волокон

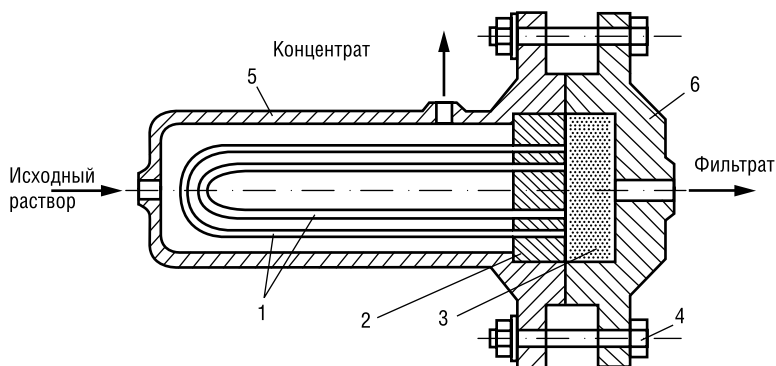


Рис. 1.24. Конструктивная схема аппарата с мембранами из U-образных полых волокон: 1 – полупроницаемые мембраны в виде полых волокон; 2 – шайба; 3 – пористая подложка; 4 – болты; 5 – корпус аппарата; 6 – крышка аппарата

ложкой зажаты посредством фланцевого соединения болтами 4 между корпусом 5 и крышкой 6 аппарата.

Среди основных недостатков аппаратов с U-образным расположением полых волокон следует отметить довольно сложную систему герметизации и уменьшение (на 5–10%) рабочей поверхности волокон при вклеивании их в шайбу 2. Последнее обусловлено тем, что шайба 2 должна выдерживать воздействие высокого давления и поэтому имеет большую толщину.

Аппараты с мембранами в виде полых волокон компактны и высокопроизводительны. Например, один аппарат диаметром 240 мм и длиной

1220 мм с U-образными фильтрующими элементами в виде полых волокон позволяет обессоливать и получать 50 м^3 в сутки чистой воды, что недостижимо при таких габаритах в аппаратах других типов. Разрабатываются установки, которые обеспечат опреснение более 6000 м^3 воды в сутки.

Все рассмотренные выше типы мембранных аппаратов могут эксплуатироваться как непрерывно действующие и как периодически действующие. Выбор режима работы аппарата определяется условиями проведения и технико-экономическими показателями процесса.

Особое место среди баромембранных занимают керамические мембранные фильтры. Одной из современных эффективных конструкций являются керамические мембранные фильтры (КМФ), разработанные и производимые РХТУ им. Д.И. Менделеева [90]. Более того, они обладают характеристиками, которые делают их уникальными даже среди существующих на мировом рынке аналогов. Толщина стенки трубчатого керамического фильтрующего элемента (трубки) = 1 мм (у лучших аналогов – не менее 2,5 мм). Отсюда меньшее давление (0,5 атм против 3–5 атм необходимых для продавливания через 2,5 мм), меньший расход электроэнергии на единицу фильтрата, ниже стоимость оборудования и эксплуатации. Возможно изготовление фильтрующих элементов с широким диапазоном пор, от 0,02 до 10 микрон. Достигнута более высокая степень регенеративности фильтра за счет малой толщины стенки и т.д.

Из проведенного большого объема исследований и использовании керамических мембранных фильтров на промышленных предприятиях сложилась область применения фильтров:

1. Подготовка экологически чистой питьевой воды и опреснение морской воды;
2. Очистка промышленных стоков предприятий, нефтебаз, станций технического обслуживания и автозаправочных станций, комбинатов бытового обслуживания, прачечных для организации замкнутого цикла водопотребления;
3. Тонкая очистка воды и других жидкостей, используемых в производстве печатных плат и в микроэлектронике;
4. Очистка и концентрирование радиоактивных отходов жидких сред;
5. Регенерация моющих растворов, моюще-пассивирующих и обезжиривающих растворов, в том числе применяемых в мясной и молочной промышленности;
6. Обработка молочных продуктов, продуктов виноделия, пива;
7. Стерилизация, концентрирование и фракционирование медицинских и микробиологических растворов;

8. Регенерация отработанных масел;
9. Тонкая очистка нефтепродуктов (дизельное топливо, бензин и др.), очистка отработанных эмульсий и смазывающе-охлаждающих жидкостей;
10. Концентрирование лакокрасочных растворов;
11. Очистка продуктов коксохимического производства;
12. Обработка высококонцентрированных щелочных растворов;
13. Выделение, концентрирование, очистка лекарственных препаратов таких как даунорубицин, инсулин и др.
14. Выделение из природной и морской воды редкоземельных элементов (Re, Os, Ge и др.) и др.

1.6.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МЕМБРАННЫХ АППАРАТАХ

Эффективность работы установок на основе керамических мембран во многом определяется правильностью выбора режима функционирования фильтрующих элементов. Поэтому важными являются оптимизационные задачи, основанные на математическом моделировании процессов мембранного разделения и позволяющих прогнозировать и обеспечивать экономию материальных и энергетических ресурсов в совокупности с высокими эксплуатационными характеристиками керамических мембран [91]. А это, в свою очередь, является одним из условий конкурентоспособности мембранных установок.

В работе Каграманова Г.Г. предложен подход к математическому описанию гидродинамических процессов в мембранных аппаратах, позволяющий перейти к численному моделированию процессов и оценки влияния различных факторов: давления, скорости течения воды, проницаемости мембранного слоя, геометрии напорного и дренажного каналов [91].

В предложенном подходе используется уравнение для плотности энергии E потока воды [92]:

$$E = e + P + \rho \frac{U^2}{2} \quad (1.51)$$

где e – удельная внутренняя энергия; P – давление; ρ – плотность жидкости; U – средняя по сечению канала скорость жидкости.

Предполагается, что процесс мембранного разделения является изотермическим (температуры, близкие к температуре окружающей среды; скорости потока высоки); поэтому внутренняя энергия « e » сохраняется.

Энергетический баланс между двумя произвольными сечениями, расположенными на расстоянии Δx , выражается следующим уравнением:

$$\begin{aligned} P(x) \cdot \pi r_0^2 \cdot U(x) + \rho \frac{U(x)^3}{2} \cdot \pi r_0^2 &= P(x + \Delta x) \cdot \pi r_0^2 \cdot U(x + \Delta x) + \\ + \rho \frac{U(x + \Delta x)^3}{2} \cdot \pi r_0^2 + \bar{P}(\Delta x) \cdot 2\pi r_0 \cdot \Delta x \cdot \bar{w}(\Delta x) + \\ + \bar{P}(\Delta x) \cdot \pi r_0^2 \cdot \lambda \frac{\rho \Delta x}{4r_0} \cdot \bar{U}(\Delta x)^2 + \rho \frac{\bar{w}^3(\Delta x)}{2} \cdot 2\pi r_0 \cdot \Delta x, \end{aligned} \quad (1.52)$$

где $P(\Delta x)$ – среднее избыточное давление на участке Δx ; $w(\Delta x)$ – средняя по поверхности участка Δx скорость фильтрата в направлении, перпендикулярном x ; $U(\Delta x)$ – средняя на участке Δx скорость жидкости; λ – коэффициент гидравлического трения; r_0 – радиус напорного канала мембранного элемента.

Предполагается, что участок пористой трубки с селективным (мембранным) слоем расположен на внутренней поверхности пористой подложки, напорный канал внутри трубки, дренажный – снаружи.

Уравнение (1.52) можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} x r_0 [P(x)U(x) - P_0(x + \Delta x) \cdot U(x + \Delta x)] + \frac{\rho}{2} \pi r \cdot \\ \cdot [U(x)^3 - U(x + \Delta x)^3] - \frac{\rho}{2} w^3(\Delta x) \cdot 2\pi r_0 \cdot \Delta x = \\ = \bar{P}(\Delta x) \cdot \bar{w}(\Delta x) \cdot 2\pi r_0 \cdot \Delta x + \lambda \frac{\pi r_0 \rho \cdot \Delta x}{4} \bar{U}(\Delta x)^3. \end{aligned} \quad (1.53)$$

Первый член левой части уравнения (1.53) представляет собой изменение работы вытеснения для открытой системы, в которой изменяются и давление, и объем. Два вторых члена описывают изменение кинетической энергии в напорном канале пористой трубки и в самой мембране. Первый и второй члены правой части представляют собой потери энергии на фильтрацию и на гидравлическое трение.

Разделив левую и правую части на Δx и совершив предельный переход $\Delta x \rightarrow 0$, получим

$$\begin{aligned} -r_0 \left[\frac{dP}{dx} U(x) \right] + \frac{dU}{dx} P(x) - \frac{3}{2} r_0 \rho \frac{dU}{dx} U^2(x) - \rho w^3(x) = \\ = 2P(x)w(x) + \frac{\lambda \rho}{4} U^3(x). \end{aligned} \quad (1.54)$$

Уравнения материального баланса и закон Дарси дополняют систему

$$\left. \begin{aligned} \frac{dU}{dx} + \frac{2}{r_0} w(x) &= 0 \\ \frac{dq}{dx} + \frac{dq_p}{dx} &= 0 \\ w(x) &= A_0 P(x) \end{aligned} \right\}, \quad (1.55)$$

где $q(x)$ и $q_p(x)$ – объемный расход жидкости в напорном и дренажном канале соответственно; $q(x) = \pi r_0^2 \cdot U(x)$; A_0 – постоянная проницаемости мембраны $m^2 \cdot c/kg$.

Решая систему уравнений (1.54) и (1.55), получим уравнение второго порядка по скорости потока в напорном канале

$$\frac{d^2 U}{dx^2} = \frac{A_0}{2} \frac{\lambda \rho}{r_0^2} U^2(x) + 3A_0 \frac{\rho}{r_0} \frac{dU}{dx} U(x), \quad (1.56)$$

с граничными условиями

$$U(0) = U_0$$

$$\left. \frac{dU}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{2A_0}{r_0} \cdot P_0, \quad (1.57)$$

где P_0 – избыточное давление на входе в напорный канал.

В уравнении (1.54) членом $rw^3(x)$ можно пренебречь, поскольку он на несколько порядков меньше любого из остальных членов.

Уравнение (1.56) с граничными условиями (1.57) не имеет точного аналитического решения, однако можно попытаться аппроксимировать его решения для случаев турбулентного и ламинарного режимов течения.

Для керамического одноканального элемента с внутренним диаметром $= 5 \cdot 10^{-3}$ м, с мембраной, нанесенной на внутреннюю поверхность пористой трубчатой подложки, турбулентный режим течения при разделении водных растворов достигается при скорости в напорном канале $U_0 > 0,8$ м/с. Известно, что коэффициент гидравлического трения для турбулентного режима «гладкого трения» в трубке с непроницаемыми стенками определяется уравнением Блазиуса [93]:

$$\lambda = 0,316 Re^{-0,25} \quad (1.58)$$

Однако в «проницаемой» трубке в случае оттока (отсоса) фильтрата в дренажный канал коэффициент трения возрастает.

Промышленные керамические мембраны имеют длину, не превышающую 1,0 м. Примем, что значение коэффициента трения усреднено по длине элемента, обозначив его $\bar{\lambda}$.

Аналитическую аппроксимацию уравнения (1.56) будем искать в виде $\bar{\lambda} = \lambda$:

$$U(x) = \frac{a}{(1+bx)^2}; \quad \frac{dU}{dx} = -\frac{2ab}{(1+bx)^3}; \quad \frac{d^2U}{dx^2} = \frac{6ab^2}{(1+bx)^4}; \quad (1.59)$$

из граничных условий (1.57)

$$a = U_0; \quad b = \frac{A_0 P_0}{U_0 r_0}.$$

Стационарное движение потока несжимаемой жидкости переменной массы в напорном и дренажном каналах с постоянным по длине проходным сечением описывается уравнением, полученным осреднением по поперечному сечению каналов уравнений движения Навье-Стокса [94].

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\lambda \rho U^2}{2d} + \frac{d}{dx} (\beta \rho U^2),$$

где U – средняя по сечению канала продольная скорость течения жидкости, м/с; ρ – плотность жидкости, кг/м³; β – коэффициент импульса (коэффициент Буссинеска), учитывающий неравномерность распределения скорости по сечению коллектора.

В общем случае коэффициенты λ и β являются функциями местных нормального и осевого чисел Рейнольдса

$$\left(\text{Re}_r = \frac{wd\rho}{\mu} : \text{Re} = \frac{Ud\rho}{\mu} \right)$$

и, как правило, должны определяться экспериментально. По данным [95] величина коэффициента Буссинеска β изменяется от 1,0 до 1,4 для ламинарного и турбулентного течения жидкости, причем для турбулентного режима можно принять $\beta=1$. Коэффициент трения при оттоке жидкости через стенку, в отличие от притока (вдува), всегда больше коэффициента трения при течении жидкости в каналах с непроницаемыми стенками и с ростом интенсивности оттока возрастает практически линейно [94]:

$$\lambda = \lambda_0 + 5.5 \frac{w}{U}. \quad (1.60)$$

При $\text{Re} > 10^3; \frac{w}{U} < 0.025,$

где λ_0 – коэффициент сопротивления в канале без оттока жидкости ($\lambda_0 = 0.316 \text{Re}^{-0.25}$), вообще говоря, зависящий от шероховатости поверхности канала, т.е. от пористости и размера пор селективного слоя мембраны. (Впрочем, в нашем случае (керамические мембраны) величины относительных шероховатостей пренебрежимо малы).

Решение системы уравнений (1.54) и (1.55) удовлетворительно аппроксимируется уравнением (при $b\chi \ll 1$):

$$\bar{\lambda} = \frac{12A_0P_0^2}{\rho U_0^3} + \frac{12A_0P_0}{U_0} = \frac{12w_0P_0}{\rho U_0^3} + 12 \frac{w_0}{U_0} \quad (1.61)$$

Расчеты для микрофильтрационной мембраны с коэффициентами проницаемости по воде (20° С) соответственно $5,0 \cdot 10^{-9}$; $3,0 \cdot 10^{-9}$ и $2,0 \cdot 10^{-9}$ м³/(м²·с) в зависимости от скорости в напорном канале представлены в таблице 1.6 [95].

Анализ данных таблицы 1.6 показывает, что при относительно низких скоростях потока в напорном канале коэффициент гидравлического трения с учетом «отсоса» в несколько раз выше величин $\lambda_{\text{Бл}}$, рассчитанных по уравнению Блазиуса. С ростом скорости потока быстро убывает. Очевидно, что разница между значениями коэффициента гидравлического трения, рассчитанными с учетом «отсоса» и без него, увеличивается с ростом коэффициента проницаемости мембраны. Следовательно, гидравлическое сопротивление мембранных модулей даже при турбулентном режиме течения жидкости необходимо рассчитывать с учетом «отсоса» пермеата.

Таблица 1.6.

Результаты расчета коэффициента трения, по уравнению (1.61) (длина элемента 0,8 м; диаметр напорного канала $5 \cdot 10^{-3}$ м; начальное давление на входе в напорный канал 105 Па)

$w_0 \cdot 10^4$, м ³ /(м ² ·с)	U_0 , м/с	Re	b	bх	$\bar{\lambda}$	$\lambda_{\text{Бл}}$ (ур-е Блазиуса)
5.0	1.0	5000	0.200	0.160	0.606	0.038
5.0	1.5	7500	0.130	0.104	0.182	0.034
5.0	2.0	10000	0.100	0.080	0.078	0.032
5.0	2.5	12500	0.080	0.064	0.041	0.030
3.0	1.0	5000	0.120	0.096	0.364	0.038
3.0	1.5	7500	0.080	0.064	0.109	0.034
3.0	2.0	10000	0.060	0.048	0.047	0.032
3.0	2.5	12500	0.048	0.038	0.025	0.030
2.0	1.0	5000	0.056	0.045	0.242	0.038
2.0	1.5	7500	0.037	0.030	0.073	0.034
2.0	2.0	10000	0.028	0.022	0.031	0.032
2.0	2.5	12500	0.022	0.018	0.017	0.030

Остальные функции:

$$\begin{aligned} P(x) &= \frac{P_0}{(1+bx)^3}; \\ w(x) &= \frac{A_0 P_0}{(1+bx)^3}; \\ q_p(x) &= q_0 \left[1 - \frac{1}{(1+bx)^2} \right]; \end{aligned} \quad (1.62)$$

Перепад давлений по длине мембранного элемента λ ,

$$\Delta P = P_0 \left[1 - \frac{1}{(1+b\lambda)^3} \right]; \quad (1.63)$$

Решение для ламинарного режима течения не удовлетворяет условию $bx \ll 1$ ($b\lambda \ll 1$), так как $b = \frac{A_0 P_0}{U_0 r_0}$ и с уменьшением U_0 может стать сколь угодно велико.

Известно, что для «непроницаемых» труб коэффициент гидравлического трения λ при ламинарном режиме течения определяется уравнением Пуазейля [93]:

$$\lambda = \frac{64}{\text{Re}}. \quad (1.64)$$

Последнее можно представить, используя начальные условия:

$$\lambda = \frac{64}{\text{Re}_0} \cdot \frac{U_0}{U} = \lambda_0 \frac{U_0}{U}. \quad (1.65)$$

В этом случае:

$$\frac{d^2 U}{dx^2} = \frac{\lambda_0 \rho \cdot A_0 U_0}{2r_0^2} U(x) + \frac{3\rho A_0}{r_0} U(x) \frac{dU}{dx}. \quad (1.66)$$

Количественные оценки показывают, что при ламинарном режиме течения жидкости вторым членом правой части уравнения (1.66) можно пренебречь. Решением уравнения (1.66) с учетом граничных условий являются функции:

$$\begin{aligned} U &= U_0 \exp(-bx); \\ P &= P_0 \exp(-bx); \\ w &= A_0 P_0 \exp(-bx); \\ q_p &= q_0 [1 - \exp(-bx)], \end{aligned} \quad (1.67)$$

$$b = \frac{2A_0 P_0^2}{r_0 U_0} = \frac{2w_0}{r_0 U_0}. \quad (1.68)$$

При этом среднее значение коэффициента гидравлического трения

$$\bar{\lambda}_0 = \frac{8A_0 P_0^2}{\rho U_0^3} = \frac{8w_0 P_0}{\rho U_0^3}. \quad (1.69)$$

Расчеты $\bar{\lambda}_0$ для микрофильтрационной мембраны в зависимости от скорости в напорном канале представлены в таблице 1.7 (исходные данные для расчетов аналогичны использованным в таблице 1.6) [95].

Как видно из таблицы 1.7, величина гидравлического трения в напорном канале мембранного модуля, рассчитанная с учетом оттока («отсоса») пермеата, на несколько порядков выше, чем значения, вычисленные по уравнению Пуазейля.

При скорости потока $U_0 = 0,3$ м/с и $w_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ м³/(м²·с) $\bar{\lambda} = 8,89$, что более чем в 200 раз превышает значение λ_0 для непроницаемой трубы (Re=1500). При этом разница между величинами $\bar{\lambda}_0$ и λ_0 возрастает с увеличением коэффициента проницаемости мембраны.

Следовательно, гидравлическое сопротивление мембранного модуля на керамических трубчатых мембранах (как микро-, так и ультрафильтрационных) при ламинарном режиме течения жидкости в напорном канале необходимо учитывать только с учетом «отсоса» пермеата.

Рассмотрим процесс разделения (фильтрации) при турбулентном режиме течения жидкости в напорном канале.

Система уравнений, описывающая процесс разделения (фильтрации) на мембранах с наружным нанесением селективного слоя на пористую трубчатую подложку, выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dx} + \frac{2r}{R^2 - r^2} w(x) &= 0 \\ \frac{dq}{dx} + \frac{dq_0}{dx} &= 0 \\ w(x) &= A_0 P(x) \\ \frac{d^2U}{dx^2} &= \frac{\bar{\lambda} \rho A_0 r}{4(R^2 - r^2)(R - r)} U^2(x) + \frac{3\rho A_0 r}{R^2 - r^2} \cdot \frac{dU}{dx} U(x) \end{aligned} \tag{1.70}$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} a &= U_0 \\ b &= \frac{r A_0 P_0}{U_0 (R^2 - r^2)} \end{aligned}$$

где P_0 – избыточное давление на входе в напорный канал.

Таблица 1.7.
Результаты расчета коэффициента трения

$w_0 \cdot 10^4, \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$U_0, \text{ м/с}$	Re	b	$\bar{\lambda}_0$	λ_0 (ур-е Блазиуса)
5.0	0.1	500	4.00	400.0	0.128
5.0	0.2	1000	2.00	50.0	0.064
5.0	0.3	1500	1.33	14.8	0.043
5.0	0.4	2000	1.00	6.25	0.032
3.0	0.1	500	2.40	240.0	0.128
3.0	0.2	1000	1.20	30.0	0.064
3.0	0.3	1500	0.80	8.89	0.043
3.0	0.4	2000	0.60	3.75	0.032
2.0	0.1	500	1.60	160.0	0.128
2.0	0.2	1000	0.80	20.0	0.064
2.0	0.3	1500	0.53	5.93	0.043
2.0	0.4	2000	0.40	2.50	0.032

Для данного случая, используя аппроксимацию $U(x) = \frac{a}{(1+bx)^2}$; получим для турбулентного режима:

$$\begin{aligned} a &= U_0 \\ b &= \frac{rA_0P_0}{U_0(R^2 - r^2)}. \end{aligned} \quad (1.71)$$

Для оптимизации расчетов мембранного модуля необходимо использовать следующие выражения.

Известно, что полезная мощность насоса N_u равна [93]:

$$N_u = Q \cdot \Delta P_{\text{пот}} \quad (1.72)$$

где Q – производительность насоса, м³/с; $\Delta P_{\text{пот}}$ – потери давления, необходимые для прокачки жидкости через мембранный модуль, трубопроводы и арматуру.

При параллельном расположении мембранных элементов в модуле

$$\Delta P_{\text{пот}} = \Delta P_T + \Delta P_M, \quad (1.73)$$

где ΔP_T – потери давления в трубах и арматуре, Па; ΔP_M – потери давления в мембранном модуле, Па.

Производительность насоса обеспечивает необходимый расход разделяемой (фильтруемой) жидкости и при известной геометрии мембранного элемента начальную скорость потока в напорном канале.

$$Q_0 = \pi r_0^2 \cdot U_0 \cdot n, \quad (1.74)$$

где n – число параллельно расположенных элементов в модуле.

Величина ΔP_T определяется по известной [93] формуле

$$\Delta P_T = \left[\sum_{i=1}^k \left(\lambda_i \frac{\lambda_i}{d_{\lambda_i}} + \xi_i \right) \right] \rho \frac{U_i^2}{2}, \quad (1.75)$$

где k – число участков трубопровода с диаметром d_{λ_i} ; λ_i – коэффициент гидравлического трения на i -м участке; ξ_i – сумма коэффициентов мест-

ных сопротивлений на i -м участке; λ_i – длина i -го участка; U_i – скорость жидкости на i -м участке.

Уравнение (1.72) можно записать в следующем виде:

$$N_U = \pi r_0^2 \cdot U_0 \cdot n(\Delta P_T + \Delta P_M) . \quad (1.76)$$

Производительность модуля по пермеату (Q_p)

$$Q_p = nq_p(\lambda) . \quad (1.77)$$

В промышленных условиях в баромембранных процессах, как правило, происходит изменение проницаемости и селективности мембран вследствие процессов концентрационной поляризации и загрязнения мембран частицами [96]. Эти процессы сопровождаются появлением на поверхности мембран слоя геля или кека, изменяющего их характеристики – проницаемость и селективность.

Основной задачей оптимизации для мембран с определенными: размерами пор, пористости и толщины селективного слоя, – является выбор основных технологических параметров процесса гидродинамического режима течения жидкости, давления и температуры в напорном канале, обеспечивающих достижения определенной цели (очистка раствора, его концентрирование и др.) с минимальными удельными эксплуатационными и капитальными затратами.

При фильтрации жидкости через керамическую мембрану трубчатого типа, изменение давления по радиусу пористой трубки в соответствии с теорией фильтрации происходит непрерывно и связано со скоростью фильтрации $w(x)$ уравнением Дарси:

$$w(r, x) = -K \frac{\partial P(r, x)}{\partial r} , \quad (1.78)$$

где K – размерный (по отношению к толщине селективного слоя мембраны) коэффициент проницаемости, $\frac{M^3 \cdot M}{M^2 \cdot c \cdot Pa} = \frac{M^3 \cdot c}{Kc}$.

$$K = A_0 \delta, \quad (1.79)$$

где δ – толщина селективного слоя мембраны, м.

Коэффициент проницаемости K в первую очередь определяется структурой пористого тела и режимом течения жидкости. Так, например, при ламинарном течении, для пористого тела, имеющего поры круглого сечения [97], совместным решением уравнений Гагена-Пуазейля и Дарси получено:

$$K = \frac{\Pi \cdot d_n^2}{32 \cdot \xi}, \quad (1.80)$$

где Π – пористость тела, d_n – диаметр поры, ξ – коэффициент извилистости пор ($\xi = 1-1,5$).

По известной геометрической модели Козени-Кармана [98], полученной из аналогии между пористой средой и системой капилляров, предполагается, что пористая среда эквивалентна водоводу, имеющему поперечное сечение чрезвычайно сложной формы, но площадь поперечного сечения его в среднем постоянна.

$$K = \frac{\Pi \cdot d_n^2}{16 \cdot K_0 \cdot \xi_k^2}, \quad (1.81)$$

где d_n – гидравлический диаметр канала, равный $d_n = 4V_n/S_v$; V_n – объем пор; S_v – усредненная площадь поперечного сечения канала; K_0 – коэффициент формы, величина, обратная постоянной Козени C_k ; $C_k : C_k = 0,5$ для круглого сечения; 0,562 – для квадратного и 0,597 – для сечения правильного треугольного; ξ_k – коэффициент извилистости, равный отношению истинной длины канала к расстоянию между рассматриваемыми точками по прямой.

Следует отметить, что уравнение Козени-Кармана плохо подходит для пористых систем из частиц, сильно отклоняющихся от сферической формы, для широких распределений размеров частиц, составляющих пористую среду.

По данным [99] для спеченных порошков с пористостью « Π » и диаметром частиц d_r

$$K \approx \frac{\Pi^3}{150(1-\Pi)^2} \cdot \frac{d_r^2}{\mu}, \quad (1.82)$$

для спеченных волокон диаметром d_b

$$K \approx \frac{\Pi}{75} \cdot \frac{d_n^2}{\mu}, \quad (1.83)$$

где μ – динамическая вязкость жидкости.

Радиальная скорость фильтрации жидкости $w(r,x)$ или скорость оттока связана с изменением расходов жидкости через напорный и дренажный каналы уравнением баланса массы:

$$-\frac{dG_1}{dx} = \frac{dG_2}{dx} = 2\pi r \rho w(r,x) = g(x), \quad (1.84)$$

где g – массовый поперечный расход жидкости в расчете на единицу длины трубчатой мембраны, $\frac{кг \cdot м}{м^2 \cdot с} = \frac{кг}{м \cdot с}$.

Величина $g(x)$, в отличие от скорости фильтрации w , не зависит от текущего радиуса пористой трубки в силу закона сохранения массы в радиальном направлении (продольным течением в трубке можно пренебречь). Можно определить поперечные перепады давления в тонком ($\delta \ll d$) мембранном (селективном) слое ΔP_M и в пористой трубчатой подложке (суппорте) ΔP_S на расстоянии x от входа в трубку

$$\Delta P_M = \frac{\delta}{\pi d_0 \rho K_M} \cdot g(x) = R_M \cdot g(x) \quad (1.85)$$

$$\Delta P_S = \frac{1}{2\pi \rho K_S} \ln \frac{d_1}{d_0} \cdot g(x) = R_S \cdot g(x), \quad (1.86)$$

где K_M и K_S – соответственно размерные коэффициенты проницаемости для мембранного слоя и трубчатой подложки. Определяются либо экспериментально, либо по формулам типа (1.79–1.83).

$P_M = \frac{\delta}{\pi d_0 \rho K_M}$ и $P_S = \frac{1}{2\pi \rho K_S} \ln \frac{d_1}{d_0}$ соответственно, размерные гидравлические коэффициенты сопротивления мембранного слоя и трубчатой подложки (с-1).

В итоге разность давлений в каналах мембранного элемента на любом расстоянии от входа связана с линейным расходом фильтруемой жидкости $g(x)$ выражением:

$$\Delta P_{1-2}(x) = P_1(x) - P_2(x) = R \cdot g(x), \quad (1.87)$$

где $R=R_m+R_s$ – полное поперечное гидравлическое сопротивление мембранного элемента трубчатого типа, величина которого для конкретного элемента определяется экспериментально или по данным литературы (например, по представленным выше уравнениям).

ВЫВОДЫ

1. Извлечение химических соединений – один из способов повышения эффективности использования гидротермальных теплоносителей. Анализ показывает необходимость развития следующих методов химической технологии для рентабельного извлечения химических соединений из теплоносителей различного типа: металлы – сорбция, ионный обмен, экстракция, электролиз, цементация, биотехнологические приемы с использованием микроорганизмов; H_2S (газовая фаза) – микроорганизмы для решения задач получения водных растворов серной кислоты; NaCl, KCl – выпаривание, кристаллизация; I, Br – дегазация, конденсация, сорбция; В – селективные сорбенты; As – коагуляция и соосаждение, флоатация, сорбция; Si – коагуляция, флокуляция, электрохимическая коагуляция, мембранные методы;

2. Необходимо исследование процессов безреагентного мембранного извлечения наночастиц кремнезема из потока жидкой фазы высокотемпературного теплоносителя с целью сравнения мембранного метода с методами, основанными на введении осадителей (коагулянтов и флокулянтов). Результаты исследования позволят оценить возможность применения мембранных методов для извлечения коллоидного кремнезема.

3. Мембранные методы имеют ряд преимуществ перед традиционными схемами обработки воды:

- а) не используются дополнительные реагенты для обработки воды;
- б) не используются танки-смесители, дозаторы, перемешивающие устройства
- в) мембранные аппараты имеют простую конструкцию, без подвижных частей;
- г) возможно получение кремнезема повышенной чистоты;
- д) в большинстве случаев стоки из мембранных аппаратов не загрязняют окружающую среду.

4. Мембранными методами извлечения, нуждающимися в дальнейшем исследовании с целью оценки перспективности их использования для решения задач извлечения коллоидного кремнезема, следует считать: 1) ультрафильтрацию; 2) микрофильтрацию 3) применение псевдооживленного слоя.

5. Применение псевдооживленного слоя связано с извлечением растворенной ортокремневой кислоты на поверхность твердых частиц песка, подобный метод не дает возможности для извлечения коллоидного кремнезема и других форм кремния в водном растворе, например, ионов кремнекислоты. Применение псевдооживленного слоя приводит к необходимости разработки стадии отделения осадка кремнезема от поверхности частиц песка и усложняет технологический процесс. Материал, извлеченный в псевдооживленном слое, не будет иметь развитой поверхности пор. Характеристики извлеченного материала нельзя варьировать в широком диапазоне: концентрация примесей, свойства поверхностей и т.д.

6. Применение ультрафильтрации приведет к значительным потерям давления в водном потоке и может быть связано со значительными энергетическими затратами на работу водных насосов. Переустановка загрязненных мембран в ходе ультрафильтрации ведет к удорожанию стоимости процесса извлечения. Необходимость хранения больших объемов концентрата в виде гидрозоля кремнезема требует увеличения габаритов оборудования.

7. Полученные группой Моу Лина данные по микрофильтрации, отраженные в публикациях лаборатории [43, 44], представляются нереальными: 1) низкий расход коагулянта $MgCl_2$ порядка 1–5–10 мг/л, указанный в статье; 2) большой размер пор мембранного фильтра – не менее 1,0 мкм. Очевидно, что в подобной ситуации требуется исследование процессов безреагентного мембранного извлечения коллоидного кремнезема из сепарата Мутновского месторождения.

8. Извлечение кремнезема должно быть рентабельным, что требует разработки экономически выгодных методов извлечения и утилизации. Основные экономические факторы, которые могут обеспечить доходную составляющую проектов извлечения коллоидного кремнезема следующие: 1. сократить простои ГеоЭС, ГеоТЭС и затраты на бурение новых реинжекционных скважин; 2. снизить температуру обратной закачки и получить дополнительную электрическую и тепловую энергию в бинарных энергомодулях ГеоЭС, Гео-ТЭС с низкикипящим ОРТ; 3. получать добавочное минеральное сырье в виде аморфного кремнезема; 4. извлекать ценные химические соединения Li, B, As и др.