

УДК 553.78(54.052)

**В.А. Горбач**

## **АНАЛИЗ МИРОВОГО ОПЫТА И НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РАЗРАБОТОК В ОБЛАСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ**

*За последние десятилетия в мире накоплен опыт использования термальных вод и отработанного теплоносителя геотермальных станций в качестве нетрадиционного минерального сырья. В статье рассмотрены процессы и методы извлечения химических соединений из гидротермального теплоносителя различных месторождений.*

*Ключевые слова:* геотермальный раствор, ценные химические соединения, процессы и методы извлечения.

---

### **Введение**

**В** обозримом будущем в мире существует угроза истощения наиболее богатых и удобно расположенных месторождений твердых полезных ископаемых. Это влияет на формирование мнения о насыщенных минералами подземных водах как о многоотраслевом источнике промышленного сырья, запасы которого очень велики, а способы добычи более привлекательны, чем трудоемкая разработка горных пород.

Природные воды как полезное ископаемое хорошо изучены. Многочисленные литературные источники освящают вопросы распространения, формирования и геохимии вод. Однако опыт использования в основном базируется на переработке морской воды и рапы засоленных озер, а применение термальных вод в качестве нетрадиционного минерального сырья обобщено недостаточно.

### *Извлечение минералов из геотермальных растворов*

Рентабельность проектов ГеоЭС зависит от множества факторов: степени изученности и потенциала геотермального месторождения, расче-

тов капитальных и эксплуатационных затрат, возможных технологических проблем и их решений. Поэтому проектирование, строительство и эксплуатация ГеоЭС это интерактивный процесс, в котором по мере поступления информации могут меняться условия работы, себестоимость энергии, возникать научно-технические проблемы. В этом процессе важную роль играет присутствие в геотермальном флюиде химических соединений, которые при высоких температурах и давлении выщелачиваются из пород геотермального месторождения и выносятся в составе пароводяной смеси на поверхность. В состав гидротермального раствора входят соединения таких элементов, как Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, S, O, Cl, F, C, Si, H, N, B, Li, As. Извлечение минералов из геотермальных растворов одно из перспективных направлений развития геотермальных технологий.

Многими исследователями отмечается экономическая эффективность совместного энергетического и минерального производства на современных ГеоЭС [1]. Сепарат ГеоЭС – это побочное сырье, полученное в процессе энергопроизводства, являющее-

ся потенциальным источником производства товарных продуктов, таких как диоксид кремния, цинк, марганец, литий и редкоземельные элементы. Некоторые гидротермальные растворы содержат относительно высокие концентрации драгоценных металлов, таких как серебро, золото, палладий и платина.

В XIX в. в Италии начали получать из парогидротерм месторождения Лардерелло борную кислоту и буру (борнокислый натрий). 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 другие соединения. Содержание в конденсате пара месторождения Лардерелло  $H_3BO_3$  – 0,15 – 0,4 г/кг пара,  $NH_3$  – 0,15 – 0,6 г/кг пара [2].

Огромным потенциалом по извлечению минералов обладает геотермальное месторождение Солтон-Си, США. На месторождении были вскрыты углекислые термальные рассолы (более 400 г/л) с температурой  $270^{\circ}C$ , высоким содержанием K - 29 г/кг, Li – 0,2 г/кг, Mn – 1,5 г/кг, Zn – 0,2 г/кг. В 2002 году на месторождении Солтон-Си был запущен завод по производству цинка из отработанного высокотемпературного геотермального теплоносителя. За 10 месяцев работы завода было добыто 16 т цинка, однако, после нескольких месяцев эксплуатационных и экономических трудностей, деятельность по проекту была прекращена. Технологическая схема извлечения цинка состояла из комбинации методов: ионообмена, жидкостной экстракции и электролиза [3].

Рост цен на сырьевые товары позволит рассмотреть возможность возобновления подобных минеральных проектов и сделает их достаточно рентабельными.

В национальной лаборатории Министерства энергетики США – Ливерморской национальной лаборатории им. Э. Поуэрена (LLNL) (Калифорния) разработана технологическая схема извлечения Li, Mn, Zn из высокоминерализованного сепарата геотермальных станций месторождения Солтон-Си. Раствор коагуляцией и последующим мембранным фильтрованием очищается от  $SiO_2$  и далее поступает в ионообменные фильтры, где происходит извлечение ценных компонентов (Li, Mn, Zn). На основе данной схемы компания Simbol Materials, в 2010 году испытала пилотную установку и в настоящее время приступает к строительству завода по извлечению  $Li_2CO_3$ , а так же соединений Mn, Zn на базе геотермальной станции Ранчо Хадсона I месторождения Солтон-Си [4]. Используя 50 МВт геотермальных станций Долины Империал, месторождения Солтон-Си, компания планирует производить ежегодно: 16 тыс. т карбоната лития, 24 тыс. т диоксида марганца, 8 тыс. т цинка.

Извлечение  $SiO_2$  может решить проблему образования отложений в теплооборудовании и скважинах ГеоЭС, уменьшить температуру реинжекции отработанного теплоносителя, позволит более масштабно применять схемы с бинарным циклом энергопроизводства. С предварительного удаления коллоидного кремнезема начинается технологическая схема извлечения химических соединений из гидротермального раствора на многих высокотемпературных месторождениях, так как частицы  $SiO_2$  загрязняют поверхность ионообменных материалов и препятствуют извлечению других химических соединений. Наиболее значительные исследовательские работы по разработке технологии извлечения и использования геотер-

Таблица 1

**Реализованные промышленные проекты и методы извлечения химических соединений из геотермального теплоносителя**

Месторождение	Химические соединения	Метод извлечения
Солтен-Си, США	Zn	ионный обмен, жидкостная экстракция, электролиз
	Li, Mn, Zn	осаждение, мембранные концентрирование, ионный обмен
Рейкьянесс, Исландия	SiO <sub>2</sub>	рециркуляция шлама, после электромагнитной обработки
	NaCl	выпаривание, кристаллизация
	CO <sub>2</sub>	сепарация газов, охлаждение, конденсация,
Лардарелло, Италия	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	конденсация пара, концентрирование конденсата, фильтрование, кристаллизация, центрифугирование
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	конденсация пара, добавление Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> концентрирование конденсата, фильтрование, кристаллизация, центрифугирование
	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	выпаривание конденсата пара, конденсация, абсорбция, барботирование CO <sub>2</sub> через аммонийный раствор.
	S	выпариванием конденсата пара; окисление кислородом воздуха до элементной серы в абсорбционных башнях в присутствии катализатора – оксидов железа; удаление сульфатов промывкой аммонийным раствором; извлечение серы органическим раствором и получение хлопьев серы в флокуляторе.
Челекен, Туркменистан	Br, J	дегазация, конденсация, сорбция

мального SiO<sub>2</sub> проведены на месторождениях Новой Зеландии, США, Мексики, Исландии.

В НИГТЦ ДВО РАН разработаны способы извлечения SiO<sub>2</sub>, из сепарата Мутновской ГеоЭС (Камчатка) в том числе и с применением мембранных технологий. Получены золи и порошки SiO<sub>2</sub>, являющиеся конкурентоспособными продуктами [5].

*Методы извлечения химических соединений из гидротермального теплоносителя различных месторождений*

Наибольший промышленный интерес извлечения представляют редкие и рассеянные элементы: литий, рубидий, цезий, бор и др., а также газообразные вещества: углекислый газ, радон и др.

Большинство технологических схем извлечения основываются на тепловых, гидромеханических, химических, массообменных процессах.

Применяются следующие методы: отстаивание, коагуляция, флотация, мембранные фильтрование, ионно-обменная сорбция, хемосорбция, десорбция, кристаллизация, обработка кислотами, щелочами, сублимация, конденсация, выпаривание.

В табл. 1 представлены реализованные на месторождениях технологические методы промышленного производства химических соединений из геотермального теплоносителя. Опыт разработки лабораторных и пилотных установок представлен в табл. 2.

Рентабельность проектов минерального производства на базе геотермальных месторождений зависит от количественного содержания ценных соединений на единицу массы (объема) раствора, расхода геотермального флюида, количества стадий технологического процесса извлечения. Получение некоторых соедине-

Таблица 2

**Опыт извлечения химических соединений из геотермального теплоносителя  
с применением лабораторных и пилотных установок**

<b>Месторождение</b>	<b>Химические соединения</b>	<b>Метод извлечения</b>
Каверау, Вайракей, Бродландс, Новая Зеландия	SiO <sub>2</sub>	коагуляция с применением CaO, ультрафильтрация
	As	обработка сульфатом железа для хлопьеобразования, сорбция мышьяка с доокислением гипохлоритом натрия
	SiO <sub>2</sub>	пропускание через псевдоожиженный слой из песка
	SiO <sub>2</sub>	коагуляция с применением FeCl <sub>3</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , флокуляция с применением Zetag, Magnafloc
Сумикава, Онума, Отаки, Япония	SiO <sub>2</sub>	применение ПАВ: диметилдиариламмониум хлорид, метаакрилодиметиламиноэтилметил хлорид
	SiO <sub>2</sub>	ввод центров роста (коллоидного кремнезема) – добавлением геля SiO <sub>2</sub> или гидротермального раствора
	H <sub>2</sub> S	адсорбция, биотехнологические методы
Сьерро-Приетто, Мексика	SiO <sub>2</sub>	коагуляция с применением CaO
	KCl - NaCl	испарение, кристаллизация, флотация
	SiO <sub>2</sub>	флокуляция с применением Magnifloc, Calgon, Separan, Purifloc
Дикси-Валлей, США	SiO <sub>2</sub>	добавление MgCl <sub>2</sub> в сепарат, затем микрофильтрация
Солтен-Си, США	Fe, Mn, Pb, Ag, Cu, Sn	осаждение гидроксидов металлов после ввода CaO, осаждение сульфидов металлов, цементация
Мэмос Лэйкс, США	SiO <sub>2</sub>	коагуляция, ультрафильтрация, обратный осмос
	Cs, Rb, Li	ультрафильтрация, обратный осмос, ионный обмен
Кизилдере, Турция	SiO <sub>2</sub>	осаждение с применением: Ca(OH) <sub>2</sub> , CaO, CaCO <sub>3</sub> , CaSiO <sub>3</sub>
	B	сорбция с применением Amberlit IRA 743
Монте-Амиато, Италия	SiO <sub>2</sub>	коагуляция с применением Ca(OH) <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , флокуляция
Мутновское, Плаужетское, Камчатка, Россия	SiO <sub>2</sub>	коагуляция, флокуляция, электроагуляция, низкотемпературное концентрирование, микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос
	B	ионный обмен

ний и элементов оправдано лишь при комплексном использовании сырья и выполнении природоохранных требований.

### **Выводы**

Дальнейшие исследования и разработки могли бы сделать извлечение минералов из геотермальных растворов, жизнеспособной технологией. Преимущества извлечения минералов из геотермальных растворов по сравнению с традиционными химико-технологическими схемами: 1. повышение эффективности работы Гео-

ЭС, снижение температуры реинжекции и повышение возможности применения бинарных схем. 2. исходный геотермальный раствор является отходом энергопроизводства, извлечение минералов частично решает проблему его утилизации. 3. повышение комплексности использования геотермального теплоносителя, увеличение прибыли за счет совмещения энергетического и минерального производства.

Анализ современных способов извлечения химических соединений из

геотермальных растворов показывает эффективность постадийного извлечения минералов, для извлечения коллоидного диоксида кремния применяют осаждение и ультрафильтра-

цию, для химических элементов, содержащихся в растворимой форме, в основном используют сорбцию, экстракцию, ионный обмен, обратный осмос.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

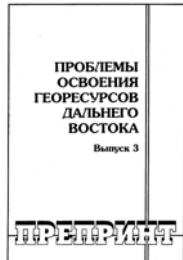
1. Bloomquist R.G. Economic Benefits of Mineral Extraction from Geothermal Brines. Geothermal Resources Council, September 10-13, 2006, San Diego, California, GRC Transactions, Vol. 30, pp. 379-382.
2. Дворов И.М. Геотермальная энергетика. М.: Наука, 1976. С. 62-72, 157.
3. Clutter, Ted J. (June 2000). Mining Economic Benefits from Geothermal Brine.
4. Mark Watts. Simbol starts up "highest purity" lithium carbonate plant. Industrial Minerals, September 2011.
5. Потапов В.В., Зеленков В.Н., Кашпуря В.Н., Горбач В.А., Мурадов СВ. Получение материалов на основе нанодисперсного кремнезема гидротермальных растворов – М.: РАЕН, 2010 - 296 с. ГИАБ

#### КОРОТКО ОБ АВТОРЕ

Горбач Владимир Александрович – кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе, gorvov@mail.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.



#### ГОРНАЯ КНИГА



#### Проблемы освоения георесурсов Дальнего Востока. Выпуск 3

Авторы: Белов А.В., Кондырев Б.И., Гребенюк И.В. и др.

Год: 2013

Страниц: 146

ISSN: 0236-1493

UDK: 622:338.33:553.042:504.61

Рассмотрены тенденции использования углей как природного топлива и источника получения широкого спектра ценных химических продуктов на основе его глубокой переработки, основные методы очистки вод от нефти и нефтепродуктов, основные виды природных нефтесорбентов, их достоинства и недостатки, вопросы перевозки природного газа в газогидратной форме на небольшие расстояния и в небольших количествах, перспективы практического применения в качестве промышленного взрывчатого вещества для скважинных зарядов конверсионных взрывчатых веществ, вопросы соотношение понятий «рациональность» и «эффективность» деятельности людей, рациональность использования ресурсов в топливно-энергетическом комплексе, место и проблемы Приморского края по выработке тепло- и электроэнергии в ДВФО. Предложены направления диверсификации производств, основанные на внедрении комплексных ресурсосберегающих технологий по добыче и глубокой переработке угля. Представлен один из наиболее рациональных способов промыслововой переработки пластовой нефти и её последующей транспортировки на перерабатывающие заводы, способ захоронения двуокиси углерода в недрах Земли и методика электроразведочных методов при исследовании сложно-построенных рудных районов Приморья и их составных частей.