

УДК 628.147.23:661.68:621.22:551.23

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ТВЕРДЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ПОТОКА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РАСТВОРА

**В.В. Потапов, А.О. Садовникова (НИГТЦ ДВО РАН),  
Г.М. Мин (КамчатГТУ),  
И.А. Какутина (КамГУ им. Витуса Беринга)**

*Предложена модель процесса отложения кремнезема из потока гидротермального раствора. Модель учитывает влияние гидродинамических факторов, температуры раствора, размеров частиц кремнезема. Результаты расчетов по принятой модели могут быть использованы для контроля за ростом твердых отложений в оборудовании ГеоЭС.*

*The model of silica deposition from the hydrothermal solution flow was offered by the authors. The model includes hydrodynamic factors, temperature of solution, silica particles sizes. Results of calculations on the base of this model can be used for the control of solid deposition growth in the equipment of Geothermal stations.*

Одна из сложных технических проблем геотермальной энергетики связана с образованием твердых отложений в скважинах, трубопроводах и теплооборудовании геотермальных электростанций. Следствием отложений кремнезема является необходимость повышения температуры реинжекции сепарата и ограничение возможностей получения электрической и тепловой энергии [1, 2]. Для разработки методов контроля за скоростью роста отложений необходимо исследовать механизм физико-химических процессов, приводящих к появлению в гидротермальном растворе коллоидных частиц кремнезема и прикреплению их к внутренним поверхностям трубопроводов.

Коллоидные частицы кремнезема формируются в гидротермальном растворе в результате нуклеации и поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты [1, 2]. Часть силанольных групп SiOH на поверхности частиц диссоциирует с отщеплением протона  $H^+$ , и поверхность частиц приобретает отрицательный электрический заряд, который приводит к электростатическому отталкиванию частиц. Потенциальная энергия взаимодействия частиц кремнезема содержит два слагаемых:

$$U = U_e + U_m, \quad (1)$$

где  $U_m$  – молекулярное притяжение;  $U_e$  – электростатическое отталкивание.

Электростатическое отталкивание обеспечивает снижение эффективности коагуляции частиц при броуновском движении и кинетическую устойчивость коллоидного кремнезема в объеме гидротермального раствора.

При течении гидротермального раствора возникает неустойчивость коллоидного кремнезема в узком слое у внутренней поверхности проводящего канала, что приводит к образованию твердых отложений в трубопроводах, теплооборудовании и скважинах геотермальных электростанций [1, 2]. Образование слоев отложений обусловлено тем, что частицы, прикрепленные к поверхности канала, сильнее притягивают частицы, находящиеся в растворе. Это способствует формированию укрупненных сферических комплексов частиц большого радиу-

са на поверхности канала, дальнейшему их росту, заполнению поверхности и образованию слоев твердых отложений.

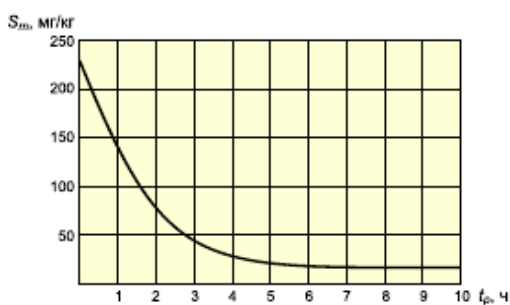


Рис. 1. Зависимость пересыщения  $S_m$  гидротермального раствора по мономерному кремнезему от продолжительности реакции полимеризации  $t_p$

Кинетика процесса поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты изучалась при температуре 20°C и pH 5–9,4. Зависимость пересыщения  $S_m$  (мг/кг) от длительности полимеризации  $t_p$  при pH 8,4 представлена на рис. 1. Все кривые  $S_m(t_p) = C_s - C_e$ , полученные в сериях измерений при температуре 20°C и pH 8–9,4, были одинаковой вогнутой формы и характеризовались близкими значениями производной  $dS_m/dt_p$  ( $C_s$  – концентрация кремнекислоты,  $C_e$  – растворимость аморфного кремнезема).

Функция  $S_m$  подчиняется дифференциальному уравнению [2]

$$dS_m/dt_p = -k_p S_m^n, \quad (2)$$

где  $k_p$  – константа скорости реакции поликонденсации, зависящая от температуры, pH, ионной силы раствора;  $n$  – порядок реакции.

Зависимость  $\ln S_m(t_p)$  в интервале времени  $t_p$  от 0 до 6 ч близка к линейной, что указывает на экспоненциальный характер функции  $S_m(t_p)$  и  $n = 1$ :

$$\ln S_m(t_p) = \ln S_0 - t_p/\tau_p, \quad (3)$$

$$S_m(t_p) = S_0 \exp(-t_p/\tau_p), \quad (4)$$

где  $\tau_p$  – характерное время полимеризации, равное  $1/k_p$ .

Экспериментальную зависимость  $\ln S_m(t_p)$  аппроксимировали уравнением (3), на основе которого найдены константы  $\tau_p$  и  $k_p$ . При температуре 20°C и pH 8–9,4 среднее значение  $\tau_p$  составило 2,04 ч,  $k_p = 0,485 \text{ ч}^{-1}$ . В экспериментах получены константы скорости поликонденсации при повышенных температурах и различной ионной силе раствора. При pH 7 зависимость  $S_m(t_p)$  существенно изменяется, при этом наблюдается активное снижение концентрации ортокремниевой кислоты при  $t_p = 3$  ч. При pH 5 наблюдается ингибирование реакции поликонденсации. Значительные изменения концентрации  $C_s$  происходят только через 5–7 суток после начала реакции.

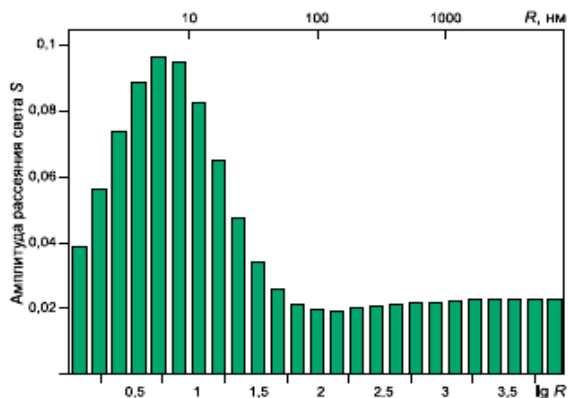


Рис. 2. Распределение коллоидных частиц кремнезема в гидротермальном растворе по радиусам  $R$  ( $S$  – амплитуда рассеяния света, пропорциональная количеству частиц, которые имеют радиус  $R$  в указанном диапазоне величин)

Следствием процесса нуклеации и поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты является образование коллоидных частиц кремнезема. Измерения методом фотонной корреляционной спектроскопии (рис. 2) показали, что средний радиус частиц кремнезема в гидротермальных растворах составляет 5–50 нм. Конечные значения среднего радиуса определяются температурой, при которой происходят процессы нуклеации и поликонденсации.

Для исследования процесса роста твердых отложений кремнезема использована математическая модель массопереноса коллоидных частиц в турбулентном водном потоке [2]. Модель предполагает, что скорость отложения  $R_s$  ( $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ ) включает два слагаемых [2]:

$$R_s = R_m + R_p, \quad (5)$$

где  $R_m$  – скорость отложения мономерной формы;  $R_p$  – скорость отложения частиц, сформировавшихся в результате поликонденсации.

Скорость  $R_m$  лимитируется кинетикой реакции, идущей на поверхности, и гораздо меньше скорости  $R_p$ :



Скорость отложения частиц зависит от движущей силы  $N_s$ , равной разности концентраций частиц в ядре потока и поверхности трубы ( $\text{м}^{-3}$ ), и коэффициента массопереноса частиц  $k$  ( $\text{м/с}$ ) [2]:

$$R_p = 4\pi R^3 \rho_s N_s k / 3, \quad (6)$$

где  $\rho_s$  – плотность частиц, равная  $(2-2,2) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ;  $R$  – радиус частиц, м.

Концентрация частиц на внутренней поверхности трубы принималась равной нулю. Характерный масштаб скорости  $u_t$  в турбулентном потоке выражается через среднерасходную скорость  $u_0$  в круглой трубе и коэффициент гидравлического сопротивления  $\lambda_H$  [2]:

$$u_t = u_0 \sqrt{\lambda_H / 8}. \quad (7)$$

Коэффициент гидравлического сопротивления вычислялся по формулам Блазиуса и Никурадзе [2]:

$$\lambda_H = 0,3164 \text{Re}^{-0,25}, \quad \text{Re} < 10^6, \quad (8)$$

$$\lambda_H = 0,0032 + 0,221/\text{Re}^{0,237}, \quad \text{Re} > 10^6, \quad (9)$$

где  $\text{Re}$  – число Рейнольдса потока, равное  $u_0 d / \nu$  (для исследуемого потока  $\text{Re} \sim (10 - 16) \cdot 10^3$ );  $d$  – диаметр канала;  $\nu$  – кинематическая вязкость потока.

Динамическая вязкость воды зависит от температуры [2]:

$$\mu(T) = 0,0000001 \cdot 241,4 \cdot 10^{247,8/(T-140)}. \quad (10)$$

Характерный масштаб длины в турбулентном потоке  $S_t$  равен  $\nu / u_t$ . Коэффициенты массопереноса выражаются через безразмерный комплекс  $S_d$ , равный  $S/S_t$  ( $S$  – расстояние, пройденное частицей в стоковом потоке до остановки при начальной скорости  $0,9u_t$ ).

Процесс переноса частиц из потока на стенку трубы включал четыре независимых механизма. Первый механизм – это перенос из ядра потока к ламинарному подслою, при этом коэффициент массопереноса для турбулентного режима выражался через число Шервуда  $Sh$  [2]:

$$Sh = (K_1 d / D_b) = 0,023 \text{Re}^{0,83} \text{Pr}^{0,33}, \quad (11)$$

где  $K_1$  – коэффициент массопереноса для первого механизма;  $d$  – внутренний диаметр канала (для межтрубного пространства в эксперименте  $d_{\text{эф}} = 0,03 \text{ м}$ );  $\text{Pr}$  – число Прандтля потока, равное  $\nu / D_b$ ;  $D_b$  – коэффициент броуновской диффузии, равный  $k_B T / 6\pi \mu R$ .

Второй механизм – это массоперенос через ламинарный слой за счет проникновения турбулентных пульсаций, определяемый уравнением для коэффициента  $K_2$  [2]:

$$K_2 = 0,2125 u_t (\rho / \rho_s) S_d \cdot \exp(0,533 S_d). \quad (12)$$

Третий механизм переноса частиц через ламинарный слой за счет инерции движения частицы учитывался коэффициентом  $K_3$  [2]:

$$K_3 = 0,00047 u_t S_d^2. \quad (13)$$

Вклад четвертого механизма – броуновской диффузии через ламинарный слой, эффективный для частиц меньшего размера, выражался уравнением [2]

$$K_4 = 0,2 u_t / \text{Pr}. \quad (14)$$

Частицы переносятся к ламинарному подслою по первому механизму, далее через подслой по второму, третьему и четвертому механизмам. Суммарный коэффициент массопереноса  $K$  определялся таким образом [2]:

$$K = K_1 / [1 + K_1 / (K_2 + K_3 + K_4)]. \quad (15)$$

На основе уравнений (5)–(15) выполнено моделирование процесса массопереноса коллоидных частиц кремнезема из ядра потока на внутреннюю поверхность канала, рассчитаны скорости роста отложений кремнезема  $R_p$  при различных гидродинамических условиях в водном потоке. Результаты вычислений скорости роста отложений  $R_p$  для частиц с различными радиусами при фиксированных значениях температуры потока  $t_s = 140^\circ\text{C}$ , диаметра канала  $D = 0,2$  м и массового расхода воды в канале  $Q = 25$  кг/с представлены ниже, а также на рис. 3, а.

Радиус частиц кремнезема $R$ , нм	Скорость роста отложений кремнезема $R_p$ , мм/мес
1	9
2	4,94
3	3,44
4	2,65
5	2,16
6	1,83
7	1,59
8	1,41
9	1,26
10	1,14
20	0,6
30	0,41
40	0,32
50	0,26
60	0,23
70	0,21
80	0,2
90	0,196
100	0,193
1000	0,219

Результаты вычислений скорости роста отложений  $R_p$  при различной температуре потока  $t_s$ , различных размерах частиц, фиксированных значениях расхода  $Q$  и диаметра канала  $D = 0,2$  м представлены в табл. 1 и на рис. 3, б; при различных значениях расхода  $Q$ , радиуса частиц  $R$ , фиксированных величинах температуры  $t_s$  и диаметра канала  $D$  – в табл. 2 и на рис. 3, в. Общее содержание кремнезема при расчетах в растворе принято равным 850 мг/кг.

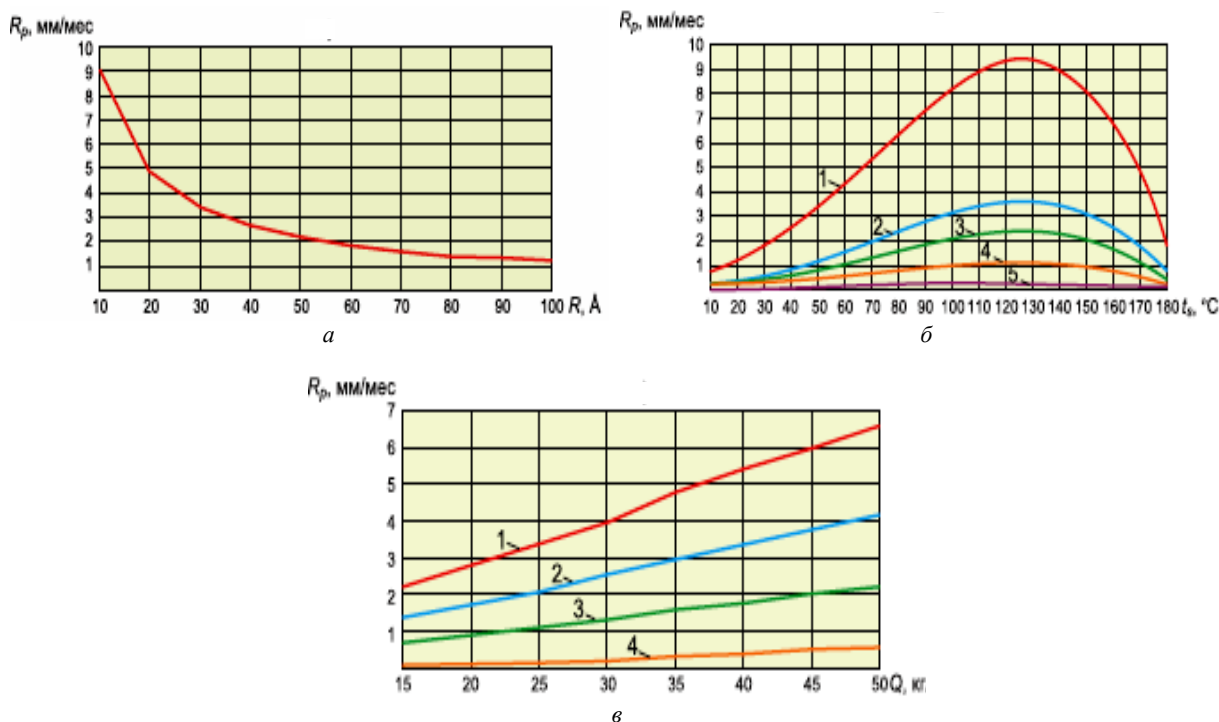


Рис. 3. Зависимость скорости роста отложений аморфного кремнезема  $R_p$ :

а – от размера коллоидных частиц;

б – от температуры потока  $t$  при разных размерах частиц  $R$  (1 – 10 Å; 2 – 30 Å; 3 – 50 Å; 4 – 100 Å; 5 – 1000 Å);  
 в – от дебита скважины  $Q$  при различных размерах коллоидных частиц  $R$  (1 – 30 Å; 2 – 50 Å; 3 – 100 Å; 4 – 1000 Å)

Скорость роста твердых отложений при различных температурах

Температура потока $t_s, ^\circ\text{C}$	Скорость роста отложений кремнезема $R_p$ , мм/мес, при размере частиц $R$ , нм				
	1	3	5	10	100
10	0,77	0,26	0,16	0,082	0,019
20	1,22	0,42	0,26	0,13	0,0297
30	1,81	0,63	0,39	0,2	0,0427
40	2,54	0,9	0,55	0,28	0,0585
50	3,4	1,21	0,74	0,38	0,0767
60	4,35	1,57	0,97	0,5	0,0968
70	5,37	1,95	1,2	0,62	0,11
80	6,4	2,33	1,45	0,75	0,14
90	7,37	2,71	1,68	0,88	0,15
100	8,24	3,05	1,9	0,99	0,17
110	8,93	3,32	2,08	1,09	0,19
120	9,35	3,5	2,19	1,15	0,19
130	9,43	3,55	2,23	1,18	0,2
140	9,08	3,43	2,16	1,14	0,19
150	8,21	3,12	1,97	1,04	0,17
160	6,75	2,58	1,63	0,87	0,14
170	4,82	1,86	1,18	0,63	0,1
180	1,79	0,69	0,44	0,23	0,04

Таблица 2

Скорость роста твердых отложений при различных гидродинамических условиях

Массовый расход воды в канале $Q$ , кг/с	Re	Скорость роста отложений кремнезема $R_p$ , мм/мес, при размере частиц $R$ , нм			
		3	5	10	100
15	$4,8 \cdot 10^5$	2,21	1,39	0,73	0,1
20	$6,5 \cdot 10^5$	2,83	1,78	0,94	0,14
25	$8,1 \cdot 10^5$	3,43	2,16	1,14	0,19
30	$9,7 \cdot 10^5$	4,02	2,53	1,34	0,25
35	$1,1 \cdot 10^6$	4,84	3,06	1,63	0,35
40	$1,3 \cdot 10^6$	5,45	3,45	1,83	0,44
45	$1,4 \cdot 10^6$	6,05	3,83	2,04	0,54
50	$1,6 \cdot 10^6$	6,64	4,2	2,24	0,65

Скорость роста отложений  $R_p$  возрастает с уменьшением размера частиц из-за увеличения коэффициента броуновской диффузии  $D_b$ . Величина  $R_p$  неоднородно меняется с увеличением температуры (табл. 1), и при некотором значении  $t_s$  есть максимум скорости  $R_p$ . Это объясняется тем, что при снижении пересыщения раствора ( $C_s - C_e$ ) с ростом температуры уменьшается вязкость воды, увеличиваются коэффициент диффузии  $D_b$  и подвижность частиц. Повышение расхода воды в трубе приводит к росту числа Рейнольдса, коэффициента массопереноса  $K_1$  и, как следствие, к увеличению скорости роста отложений  $R_p$  (табл. 2).

Для потока раствора в одной из реинжекционных скважин Верхне-Мутновской геотермальной электростанции при температуре  $140^\circ\text{C}$ , расходе раствора 18 кг/с, диаметре скважины 0,2 м, среднем радиусе частиц  $R = 10$  нм скорость роста отложений составит порядка  $4 \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup> · мин) = 0,86 мм/мес = 11 мм/год. Уменьшение пропускной способности реинжекционной скважины произойдет в течение первого года эксплуатации.

Образцы твердых отложений из потока раствора Мутновского месторождения имеют сходные физико-химические характеристики, отражающие механизм их образования.

Физико-химические характеристики отложений изучались с применением различных методов. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют об аморфной структуре образцов отложений коллоидного кремнезема (рис. 4). Термохимические ха-

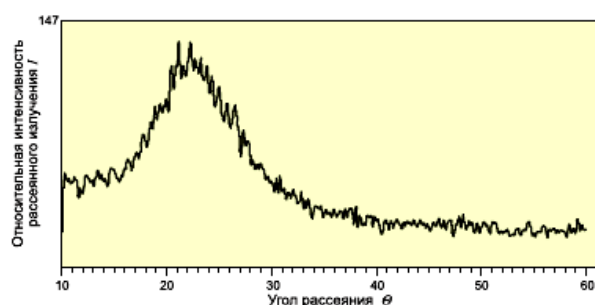


Рис. 4. Данные рентгенофазового анализа образца твердых отложений коллоидного кремнезема

рактические образцы твердых отложений были исследованы на дериватографе «Q-1500 D». Проведено также несколько видов термического анализа: дифференциальный термохимический (ДТ), термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термогравиметрический (ДТГ). Нагрев образца на воздухе от 20 до 1000°C проходил со скоростью 10°C/мин.

Соответствующие кривые ДТ-, ТГ-, ДТГ-анализов для всех образцов твердых отложений имели сходную геометрию (рис. 5). На кривой ДТГ-анализа имел место сравнительно острый минимум (при температуре 100–180°C), положение которого совпадает с минимумами для аморфных кремнеземов. ТГ-кривая показала снижение массы образца при прокаливании по следующему типу: дегидратация от 20 до 220°C (физически связанная вода), удаление воды цеолитного типа – 220–1000°C (разрушение поверхностных ОН-групп). Массовая доля суммарной потери массы при нагреве образцов в ходе термохимического анализа составляла от 6 до 20%. Образцы отложений имели термохимические свойства гидратированного кремнезема.

Инфракрасные спектры образцов отложений были получены с помощью Фурье-ИК спектрометра серии Vector 22/N (Bruker) в диапазоне волновых чисел 250–4250 см<sup>-1</sup> (рис. 6). В диапазоне волновых чисел 250–1200 см<sup>-1</sup> присутствовали три максимума, отвечающие колебаниям Si–O–Si-связей в тетраэдре SiO<sub>4</sub>: два небольших максимума в интервале 500 и 750–850 см<sup>-1</sup> и один (значительный) в интервале 1096–1104 см<sup>-1</sup>. В диапазоне 1200–4000 см<sup>-1</sup> всегда присутствовали два небольших пика в интервалах 1600–1640 и 2344–2368 см<sup>-1</sup> и один значительный в интервале 3440–3480 см<sup>-1</sup>, которые соответствовали колебаниям гидроксильных групп ОН.

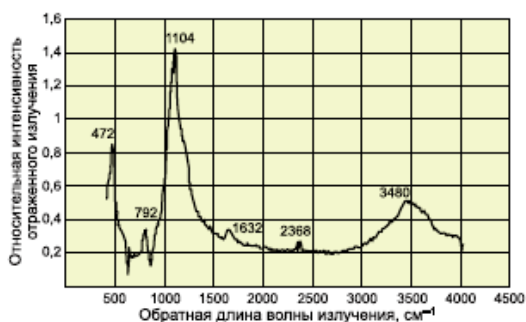


Рис. 6. Данные инфракрасной спектроскопии образцов отложений

На рис. 7, а показана поверхность образца отложений, сформировавшихся при проведении эксперимента с теплообменником на Мутновском месторождении [2]. В ходе эксперимента обеспечивался режим течения воды при температуре 96°C в трубах круглого сечения и массоперенос коллоидных частиц из ядра потока к стенкам труб. На снимке четко видны отдельные зерна размером 4–8 мкм, которые не образуют сплошных структур. Между отдельными зернами есть перемычки, однако большая часть поверхности имеет незаполненные пустоты, что позволяет различать зернистую структуру поверхности. Форма зерен овальная, форма мелких зерен ближе к сферической. На рис. 7, б показана поверхность образца отложений из сепаратора, не содержащая пустот и представленная куполообразными гроздьями комплексов частиц.

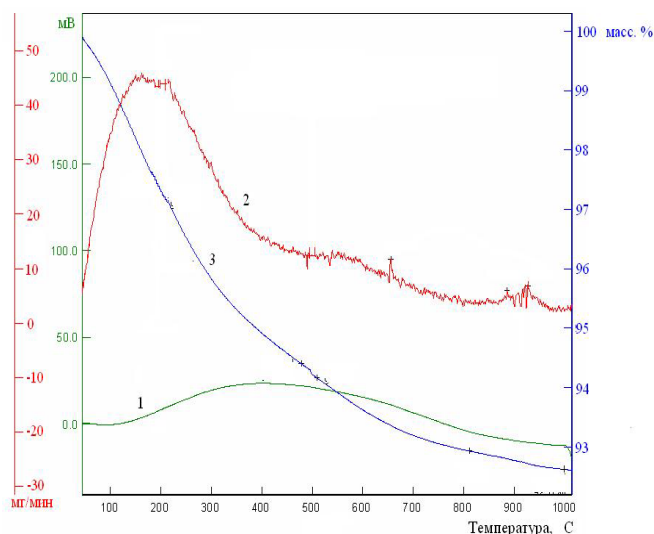


Рис. 5. Данные термического анализа твердых отложений кремнезема: 1 – термогравиметрический; 2 – дифференциальный термогравиметрический; 3 – дифференциальный термохимический

Геометрия кривых инфракрасных спектров и положение двух основных пиков в диапазонах 1096–1104 и 3440–3480 см<sup>-1</sup> характерны для различных форм диоксида кремния. Особенное сходство было со спектром опала SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O.

Поверхность твердых отложений кремнезема, сформировавшихся в результате массопереноса коллоидных частиц из потока к стенкам канала, исследована на сканирующем электронном микроскопе JEM-100СХ. Коэффициент увеличения варьировался от 50 до 2000 раз. С помощью снимков поверхности можно судить о размере, форме частиц и их комплексов для различных типов кремнезема.

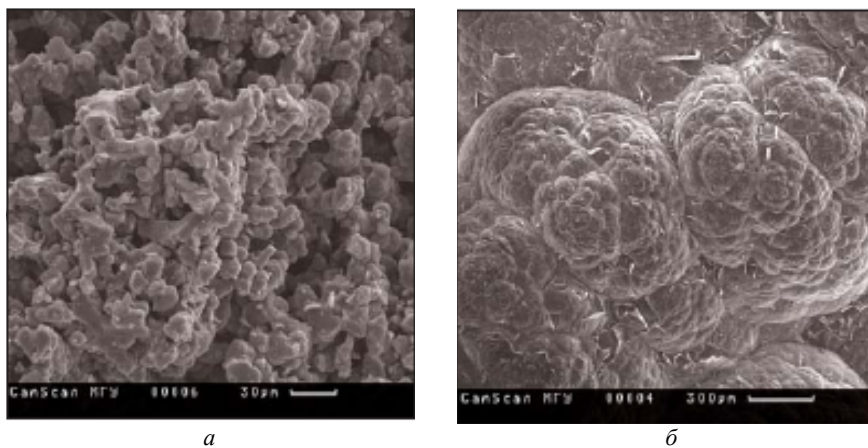


Рис. 7. Поверхность образцов твердых отложений кремнезема:  
*а* – образец из теплообменника; *б* – образец из сепаратора

Очевидно, такая поверхность сформировалась при более длительном течении раствора.

### Выводы

Проведенные исследования показали, что процессы нуклеации и полимеризации молекул кремниевой кислоты в гидротермальном растворе активно развиваются при температуре ниже 120–150°C. Порядок реакции поликонденсации кремнекислоты в гидротермальном растворе равен 1, константа скорости полимеризации при 20°C составляет 0,485 ч<sup>-1</sup>, характерное время реакции равно 123,6 мин.

Средние радиусы коллоидных частиц кремнезема, образующихся в ходе поликонденсации, распределены в диапазоне 5–50 нм, коэффициенты диффузии составляют  $2,9 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. Конечный размер и концентрацию коллоидных частиц можно регулировать следующими параметрами: температурным профилем вдоль течения раствора на стадии старения, включая продуктивную скважину, трубопроводы, сепараторы, теплообменники и танк для старения; продолжительностью пребывания раствора на каждом температурном участке; рН; ионной силой раствора.

При течении в оборудовании теплоносителя Мутновского месторождения твердые отложения формируются в результате массопереноса коллоидных частиц кремнезема из ядра турбулентного водного потока на периферию к стенкам проводящего канала. Основными факторами, влияющими на этот процесс, являются размер и концентрация частиц, температура раствора, скорость потока и диаметр канала.

Механизм образования твердых отложений из потока гидротермального раствора заключается в нуклеации и поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты, формировании коллоидных частиц кремнезема, массопереносе коллоидных частиц из ядра турбулентного водного потока на стенки проводящего канала, агрегации частиц в узком пристеночном слое, адгезии (прилипанию) агрегатов к предыдущему слою отложений и дальнейшей агрегации в сферические комплексы большего размера, заполняющие поверхность. Физико-химические характеристики твердых отложений совпадают с характеристиками аморфных полимеризованных кремнезёмов с гидроксильной поверхностью. Одним из способов контроля за процессом роста отложений является снижение рН раствора.

### Литература

1. *Потанов В.В., Мин Г.М., Каишутина И.А.* Очистка сточных вод геотермальных электрических станций от кремнезема с вводом коагулянтов // *Водоснабжение и сантехника.* – 2007. – № 11.
2. *Потанов В.В.* Коллоидный кремнезём в гидротермальном растворе. – Владивосток: Дальнаука, 2003.