УДК 628.114

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КОЛЬМАТИРУЮЩИХ ОТЛОЖЕНИЙ ДИТИОНИТОМ НАТРИЯ

А.М. Шейко, аспирант **В.В. Ивашечкин**, доцент Белорусский национальный технический университет

Ключевые слова: кольматаж, регенерация, выщелачивание, дитионит натрия

Введение

Основной задачей химической регенерации водозаборных скважин является растворение кольматирующего осадка из фильтра и прифильтровой зоны с последующим удалением продуктов реакции из скважины. Вопросами интенсификации кинетики массообмена и растворения занимались Г.А. Аксельруд, Ф.М. Бочевер, Н.Н. Веригин, Е.М. Вигдорчик, А.Е. Орадовская, И.Н. Фиклистов и др. В работах [1-7] представлены основные уравнения растворения и вымыва солей, выведены критериальные уравнения кинетики растворения солей в различных гидродинамических условиях. В работах [8-11] представлены теоретические исследования растворения кольматирующего фильтр и прифильтровую зону водозаборной скважины осадка. В работе [12] описан процесс растворения солей при движении реагента через закольматированную пористую среду без учета упругих свойств жидкости и среды следующим уравнением:

$$\frac{C_{t}}{C_{m}} = \frac{1 - e^{-B_{0} \left(\frac{\sigma_{0} + N_{0}}{n_{0}} - C_{m}\right) \cdot t}}{1 - \frac{C_{m} n_{0}}{\sigma_{0} + N_{0}} e^{-B_{0} \left(\frac{\sigma_{0} + N_{0}}{n_{0}} - C_{m}\right) \cdot t}}, \tag{1}$$

где C_t – концентрация раствора к моменту времени t;

 C_{m} – концентрация насыщенного раствора;

 N_0 – удельный объем отложений к моменту времени t;

 n_0 – начальная пористость;

$$\sigma_0 = \frac{0.834}{\sqrt{n_0}}, \quad B_0 = \frac{1.2 B_0^{\odot}}{\rho_0} \left(\frac{D}{\vartheta}\right)^{1/6} \sqrt{\frac{v}{d}};$$

∞ – удельный объем незакольматированной пористой среды;

 ρ_0 – плотность соли;

v - скорость движения реагента;

D – коэффициент молекулярной диффузии;

9 - коэффициент кинематической вязкости.

Из уравнения (1) следует, что процесс растворения значительно интенсифицируется с увеличением скорости движения реагента в закольматированной зоне. Повысить скорость реагента в прифильтровой зоне скважины с целью интенсификации кинетики растворения можно за счет создания циркуляционных потоков, возникающих при разделении фильтра скважины на ряд нагнетательных и всасывающих секторов. Циркуляция жидкости осуществляется за счет того, что в каждый нагнетательный сектор подается жидкость с расходом $Q_{\text{сн}}$, а из каждого всасывающего сектора происходит отбор жидкости с расходом $Q_{\text{св}}$.

На кафедре «Гидравлика» БНТУ изготовлена и испытана лабораторная циркуляционная установка, в которой скважинный фильтр разделен горизонтальными пакерами, а также вертикальными уплотняющими перегородками. Разработанная математическая модель циркуляционного движения от нагнетательного к всасывающему сектору позволяет определить основной параметр конвективного диффузионного переноса вещества — скорость движения реагента \mathbf{v} в любой точке закольматированной области с координатами \mathbf{r} , $\mathbf{\theta}$ радиусом \mathbf{r}_0 :

$$v = \sqrt{v_r^2 + v_\theta^2}, \quad r_c < r < r_0,$$
 (2)

$$v_{r} = -\frac{Q_{\text{ch}} - Q_{\text{cb}}}{\alpha_{+}\beta_{L_{y}r}} - \left(\frac{Q_{\text{ch}}}{\alpha} + \frac{Q_{\text{cb}}}{\beta}\right) \frac{1}{\pi_{L_{y}r}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin mk^{\theta} + \sin mk^{\alpha - \theta}}{k} F_{3k} r , \quad (3)$$

$$v_{\theta} = -\left(\frac{Q_{\text{CH}}}{\alpha} + \frac{Q_{\text{CB}}}{\beta}\right) \frac{1}{\pi_{L_{y}r}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos m k^{\theta} - \cos m k^{\alpha - \theta}}{k} F_{1k} r , \qquad (4)$$

ГДЕ
$$F_{1k}$$
 $x = \frac{G_k^{(-)} x}{G_k^{(+)} r_c}$, F_{3k} $x = \frac{G_k^{(+)} x}{G_k^{(+)} r_c}$, $G_k^{(-)}$ $x = \left(\frac{x}{R}\right)^{mk} R_{1k} - \left(\frac{R}{x}\right)^{mk} R_{2k}$, $G_k^{(+)}$ $x = \left(\frac{x}{R}\right)^{mk} R_{1k} + \left(\frac{R}{x}\right)^{mk} R_{2k}$, $R_{1k} = 1 - \kappa_0 \left(\frac{R}{r_0}\right)^{mk}$, $R_{2k} = 1 - \kappa_0 \left(\frac{r_0}{R}\right)^{mk}$, $\kappa_0 = \frac{\kappa_1 - \kappa_2}{\kappa_1 + \kappa_2}$,

 r_c – радиус скважины;

R – радиус контура питания;

 α и β – углы нагнетательного и всасывающего секторов;

m – число нагнетательных секторов, равное числу всасывающих секторов;

 \mathbf{v}_r и \mathbf{v}_θ – радиальная и угловая составляющие вектора скорости;

 κ_1 и κ_2 – коэффициенты фильтрации водовмещающей породы и закольматированной зоны;

L_v – длина циркуляционного устройства.

Однако кинетика выщелачивания кольматирующего осадка из закольматированной прифильтровой зоны скважины очень сложна. Необходимо учесть состав и количество кольматанта, его физические характеристики, вид используемого реагента, температуру и его вязкость, способ химической регенерации, обеспечивающий интенсификацию процесса декольматации. Поэтому возникла необходимость проведения лабораторных исследований процесса выщелачивания кольматирующих отложений.

Цель данной работы заключается в экспериментальном определении продолжительности процесса выщелачивания железистых кольматирующих отложений в зависимости от скорости обтекания их дитионитом натрия и установления функциональной связи между этими параметрами. Полученные результаты могут служить обоснованием для расчета продолжительности процесса поинтервальной реагентной декольматации секторным циркуляционным устройством в зависимости от скорости движения реагента.

Выщелачивание кольматирующих отложений

При проведении химической регенерации скважин может эффективно применяться сильный восстановитель — порошкообразный дитионит натрия $Na_2S_2O_4$. Он способен растворять практически полностью дегидратированные соединения железа, а его растворяющая способность практически не уступает растворяющей способности 20-25%-ной соляной кислоты [12]. Механизм процесса восстановления основных компонентов кольматанта дитионитом натрия в водном кислотном и щелочном растворе может быть записан в виде следующих уравнений [12], [13]:

$$2Fe(OH)_3 + S_2O_4^2 \leftarrow \longrightarrow 2Fe^{2^+} + 2SO_3^{2^-} + 2OH^{-} + 2H_2O$$
 (5)

$$2Fe(OH)_3 + S_2O_4^{2^-} + 2H^+ \leftarrow \longrightarrow 2Fe^{2^+} + 2SO_3^{2^-} + 4eH_2O$$
 (6)

$$2FeOOH + Na_{3}S_{3}O_{4} + 4H^{+} \leftarrow \longrightarrow 2Fe^{2^{+}} + 2Na^{+} + 2HSO_{3}^{-} + 2H_{3}O$$
 (7)

$$MnO_{3} + Na_{3}S_{3}O_{4} + 2H^{+} \rightleftharpoons Mn^{2^{+}} + 2Na^{+} + 2HSO_{3}^{-}$$
 (8)

Основными достоинствами дитионита натрия при его использовании в качестве реагента химической регенерации являются: 1) удобство при транспортировке и хранении (в отличие от соляной кислоты); 2) хорошая растворимость в воде без соблюдения специальных мер по технике безопасности; 3) отсутствие газов при взаимодействии с железистыми кольматирующими осадками, способных вызывать газлифтный подъем непрореагировавшего реагента, что упрощает производство работ и минимизирует влияние на окружающую среду; 4) нет необходимости в подогреве реагента; 5) слабое корродирующее действие к металлическому оборудованию скважин.

В результате реакции дитионита натрия с гидроксидом железа (III), согласно уравнениям (5) и (6), происходит образование сульфата железа (II), который может быть удален обеспечением необходимых скоростей при циркуляции реагента в прифильтровой области скважины.

В работе [14] установлено, что оптимальным условием растворения железистого кольматанта является концентрация раствора дитионита натрия 6-8% при температуре не выше 18°С. Добавка 1% триполифосфата натрия в раствор позволяет предупредить повторное осаждение гидроксида железа в процессе обработки.

Процесс выщелачивания кольматирующих отложений дитионитом натрия исследовался на экспериментальной установке, приведенной на рис 1.

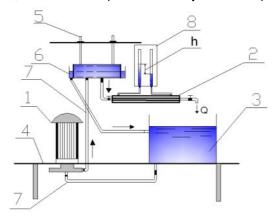


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования кинетики выщелачивания кольматирующих отложений.

1 – насос; 2 – гидроканал; 3 – емкость для реагента; 4 – опорная рама; 5 – устройство для регулировки напора; 6 – холостой слив; 7 – патрубки; 8 – щит пьезометров

Установка представляла насос, установленный жестко на опорной раме. Из емкости реагент насосом подавался в резервуар, в котором поддерживался постоянный уровень при помощи холостого слива. Далее реагент под действием напора, который изменялся регулирующим устройством, поступал в гидроканал, откуда опять попадал в емкость. Гидроканал заполнялся смесью гравия (ТУ РБ 16844-241-2001), используемого в качестве обсыпки при сооружении фильтскважин, железосодержащего кольматирующего осадка и цемента в отношении 1:0,5:0,25. Добавка цемента к кольматанту способствовала сцепле-

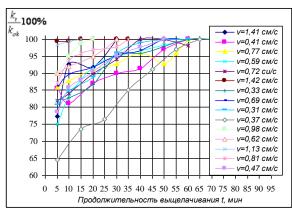
нию и удержанию кольматирующего осадка на зернах гравия. Железосодержащий осадок был взят на станции обезжелезивания водозабора «Островы». Химический состав его представлен следующим содержанием элементов (в %): SiO₂ – 16.2; Fe₂O₃ – 28.55; CaO – 13.64, потери при прокаливании – 24,83. Смесь в указанном соотношении предварительно затворялась водой, высушивалась и дробилась на конгломератные структуры. Затем загружалась в гидроканал и послойно трамбовалась. Потери напора в гидроканале фиксировались посредством пьезометров, установленных на щите. Расход реагента измерялся объемным методом.

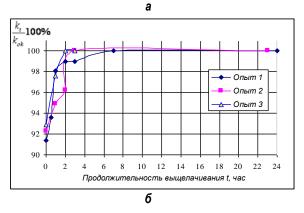
Методика экспериментальных исследований

Раствор дитионита натрия 10%-ной концентрации с добавкой триполифосфата натрия 1%-ной концентрации при температуре 16°С подавался насосом в резервуар, откуда под действием напора фильтровался через закольматированный грунт гидроканала площадью поперечного сечения 4,7 см². В процессе фильтрации реагента с определенной скоростью v происходило выщелачивание железистых соединений и вынос продуктов реакции, вследствие чего увеличивалась проницаемость закольматированного грунта, которая контролировалась разностью показаний пьезометров h (рис. 1). Ско-

рость фильтрации изменялась при помощи устройства для регулировки напора и краном. По значению потерь напора через определенные промежутки времени t по замеренному расходу определялся коэффициент фильтрации грунта k_t по формуле Дарси. Опыт длился до стабилизации коэффициента фильтрации грунта $k_{\rm ok}$. Это свидетельствовало об окончании процесса выщелачивания. Далее гидроканал промывался и заполнялся новой порцией закольматированного грунта и процесс повторялся. Всего было проведено 15 опытов с различными скоростями фильтрации реагента и 3 опыта в режиме реагентной ванны. По полученным данным строился график кинетики выщелачива

ния при различных гидродинамических условиях в координатах $\frac{k_r}{k_{ok}}$ 1 0 0 % -t, как показано на рис. 2.





Puc. 2. Кинетика выщелачивания кольматирующих отложений при различных гидродинамических условиях: а – при различных скоростях; б – при реагентной ванне

Для установления зависимости продолжительности выщелачивания t от скорости фильтрации реагента v из графика (рис. 2) определялось время полного выщелачивания, соответствующее стабилизации коэффициента фильтрации k_t для соответствующей скорости. По полученным точкам строилась кривая регрессии t=f(v) (рис. 3).

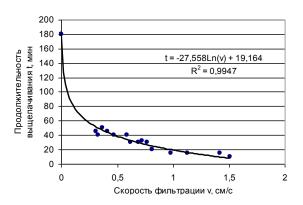


Рис. 3. Зависимость продолжительности выщелачивания от скорости фильтрации t=f(v)

Анализ полученных данных

Первоначально выполнялся регрессионный анализ выборочных данных. В большей степени экспериментальным данным соответствует логарифмическая регрессионная модель вида:

$$t = A \ln(v) + B. \tag{9}$$

Полученная регрессионная модель имеет среднеквадратичное отклонение, равное 4,127. Для конкретных лабораторных условий выщелачивания дитионитом натрия железистых соединений установлено, что коэффициенты A и B соответственно равны: A = -27,558, B = 19,164 (рис. 3). Принятую регрессионную модель характеризует близкое к единице значение коэффициента детерминации $R^2 = 0,9947$. Статистическая интерпретация этого результата означает, что изменение значений продолжительности выщелачивания t объясняется на 99,5% изменением значений скорости движения реагента v.

Дисперсионный однофакторный анализ, приведенный в таблице, показывает, что при выбранном уровне значимости α = 0,05 F-статистика значительно больше критического значения F критерия Фишера, т.е. F > F_{кр}. Это позволяет принять гипотезу о статистически значимом влиянии скорости фильтрации на продолжительность выщелачивания реагента и отвергнуть нулевую гипотезу при условии достоверности определения значения F (P-значение очень малое).

Анализ кинетики выщелачивания при различных гидродинамических условиях показал, что в режиме реагентной ванны увеличение проницаемости закольматирован-

Источник вариации	Сумма квад- ратов откло- нений, SS	Число степеней свободы	Средний квад- рат отклоне- ний, MS	Статистика F	Значение Р	F критиче- ское
Между группами	26997,83	1	26997,83	15,76390445	0,000352489	4,13001
Внутри групп	58229,63	34	1712,636			
Итого	85227,46	35				

Однофакторный дисперсионный анализ

ного грунта происходит очень низкими темпами (с 91 до 100%) за продолжительный промежуток времени, равный 180 минутам (рис. 2, б). В работе [13] исследован процесс растворения железистых минералов дитионитом натрия в режиме реагентной ванны. В результате исследований установлено время полного растворения, которое составляет для гетита (FeOOH) с удельной внешней поверхностью 22 м²/г 150 мин., для лепидокрокита (FeOOH + Mn) с удельной внешней поверхностью 80 м²/г – 170 мин. и для ферригидрита ($(5Fe^{3+})_2O_3 \cdot 9H_2O$) и гетита с удельными внешними поверхностями соответственно 309 и 93 м²/г – 70 мин. Данные, приведенные в [13], вполне согласуются с экспериментальными данными выщелачивания в режиме реагентной ванны.

Движение же реагента в закольматированном грунте значительно увеличивает проницаемость (с 65 до 100%) и сокращает время выщелачивания в среднем в 6 раз в зависимости от скорости фильтрации (рис. 2, а).

Задаваясь конкретным значением скорости ν на контуре закольматированной зоны радиусом r_0 , по формуле (2) определяются конструктивные параметры циркуляционного устройства (L_y и m), а также, согласно полученной зависимости (9), определяется продолжительность процесса регенерации на одном интервале.

Заключение

Лабораторными исследованиями установлено, что параметром, интенсифицирующим процесс кинетики выщелачивания кольматирующих отложений, является скорость движения реагента. Процесс выщелачивания значительно сокращается (в среднем в 6 раз) в зависимости от скорости движения реагента.

Установлена логарифмическая регрессионная зависимость продолжительности выщелачивания от скорости движения реагента следующего вида: t = Aln (ν) + B. На примере выщелачивания раствором дитионита натрия 10%-ной концентрации с добавками раствора триполифосфата натрия 1%-ной концентрации железистых кольматирующих соединений станции обезжелезивания водозабора «Островы» определены коэффициенты A и B: A = -27,558, B = 19,164. Полученная функциональная зависимость может служить обоснованием расчета продолжительности процесса поинтервальной реагентной декольматации секторным циркуляционным устройством t в зависимости от скорости движения реагента ν .

При проведении регенерации скважин секторным циркуляционным устройством рекомендуется откачку продуктов реакции проводить не ранее чем через 3 часа после начала циркуляции.

Литература

1. Веригин Н.Н. О кинетике растворения солей при фильтрации воды в грунтах. // Растворение и выщелачивание горных пород. — М: Госстройиздат, 1957. — С. 84-113.

- 2. Шержуков Б.С. и др. Прогноз растворения пластовых гипсов в основании гидротехнических сооружений // Сб. науч. тр. НИИ ВОДГЕО. М.: Гидрогеология, 1984. С. 26-29.
- 3. Веригин Н.Н. Задачи конвективной диффузии и равновесного массообмена с условиями на движущихся границах // Методы расчета процессов массопереноса в гидрогеологических исследованиях / Сб. науч. тр. НИИ ВОДГЕО. М.: Гидрогеология, 1984. С. 3-7.
- 4. Бочевер Ф.М., Орадовская А.Е. Конвективная диффузия солей в радиальном потоке подземных вод в связи с защитой их от загрязненных стоков // Сб. науч. тр. НИИ ВОДГЕО. М., 1966. Вып. 13: Гидрогеология. С. 159-180.
- 5. Веригин Н.Н. Некоторые вопросы химической гидродинамики, представляющие интерес для мелиорации и гидротехники // Известия Академии наук СССР. М. 1953. № 10. С. 1369-1382.
- Орадовская А.Е., Бочевер Ф.М. Приближенный расчет растворения пластовых солей в основании гидротехнических сооружений // Сб. науч. тр. НИИ ВОДГЕО. − М. − 1966. − Вып. 13: Гидрогеология. − С. 9-14.
- 7. Куранов Н.П. и др. Растворение и вымыв солей при фильтрации с малыми значениями параметра промывки // МЖГ АН СССР. 1975. № 1. С. 29-34.
- 8. Коммунар Г.М. Внутрипластовая очистка подземных вод для целей водоснабжения: дис. ... док-ра техн. наук: 05.23.04. М., 1987. 469 с.
- 9. Алексеев В.С. и др. Кинетика растворения кольматанта в прифильтровых зонах скважин // Сб. науч. тр. НИИ ВОДГЕО. М., 1976. Вып. 52. С. 15-18.
- 10. Алексеев В.С. и др. Кинетика растворения кольматанта в прифильтровых зонах скважин // Сб. науч. тр. НИИ ВОДГЕО. М., 1977. Вып. 70. С. 30-33.
- 11. Воропанов В.Е. Виброреагентная регенерация скважин на воду: дис. ... кан-та техн. наук: 04.00.06. М., 1986. 153 с.
- 12. Алексеев В.С., Гребенников В.Т. Восстановление дебита водозаборных скважин. М: Энергия, 1987. 270 с.
- 13. Houben G. Regenerierung und sanierung von Brunnen / G. Houben, C. Treskatis. Munchen: Oldenbourg industriever, 2003. 280 s.
- 14. Гребенников В.Т. Восстановление дебита скважин дитионитом натрия // Гидротехника и мелиорация. 1976. № 1. С. 92-95.

Summary

Sheiko A., Ivashechkin V. Laboratory investigations of kinetics of leaching with sodium dithionite of mudding sediments

Laboratory investigations evidenced that the parameter to intensify the process of kinetics of mudding sediments is reagent speed. The process of leaching is significantly reduced subject to reagent speed. Determined: logarithmic dependence of leaching time and reagent speed. The evidenced function is eventually a basis for calculation of step reagent de-mudding with section circular device subject to reagent speed.

Поступила 24 мая 2007 г.