

ГИДРОЭНЕРГЕТИКА

УДК 628.112

МЕТОДИКА РАСЧЕТА УДЕЛЬНЫХ ЗАТРАТ КИСЛОТНЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ФИЛЬТРОВ ВОДОЗАБОРНЫХ СКВАЖИН

Канд. техн. наук, доц. ИВАШЕЧКИН В. В.,
инженеры МАКАРОВА Э. А., КОНДРАТОВИЧ А. Н.

Белорусский национальный технический университет

Комбинированное импульсно-реагентное воздействие на кольматирующие отложения – наиболее эффективная технология восстановления дебита водозаборных скважин [1, 2]. Опыт подбора реагентов показывает, что универсальным средством для растворения многокомпонентных кольматантов, характерных для зоны активного водообмена Республики Беларусь, является соляная кислота [2].

Количество соляной кислоты, заливаемой в скважину, оценивается по формуле [1]

$$M_{\text{HCl}} = 1,2K_c M_k, \quad (1)$$

где M_{HCl} , M_k – массы соответственно соляной кислоты (в пересчете на хлористый водород 100%-й концентрации) и кольматанта; K_c – коэффициент стехиометрии реакции.

Коэффициент стехиометрии K_c характеризует удельные затраты реагента на растворение кольматанта единичной массы и представляет собой соотношение количеств вступающих в реакцию кольматанта и реагента

$$K_c = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_k}, \quad (2)$$

где m_{HCl} – масса хлористого водорода (100%-й концентрации), необходимого для растворения кольматанта единичной массы m_k .

При ошибочно заниженной величине K_c кислоты может не хватить, что приведет к выпадению из раствора хлопьев сернокислого железа FeCl_3 и вызовет вторичную кольматацию пород прифильтровой зоны. При ошибочно завышенной величине K_c возрастет расход кислоты. Это приведет

к удорожанию восстановительных работ как по затратам на материалы, так и по затратам на откачуку после реакции.

Коэффициент K_c ввиду сложного состава кольматанта определяют лабораторным путем по фактическим затратам реагента на растворение проб кольматирующих отложений, взятых из фильтра и прифильтровой зоны скважины.

Однако при отсутствии проб и технической возможности проведения таких исследований, а также при предварительном расчете величины K_c на стадии планирования восстановительных работ возникает необходимость в определении этого коэффициента по имеющимся данным о химическом составе кольматанта. Определив величину K_c теоретически, можно вычислить по (1) потребное количество реагента для обработок и сметную стоимость восстановительных работ.

Цель работы – разработка методики теоретического расчета коэффициента стехиометрии K_c по известному химическому составу кольматанта и экспериментальная проверка полученного результата.

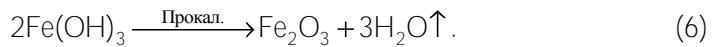
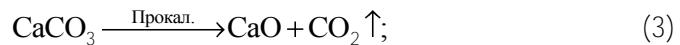
В работе использовали кольматанты ряда скважин Минских водозаборов, каптирующих днепровско-сожский водоносный горизонт. Скважины глубиной 50–70 м были оснащены проволочными фильтрами диаметром 325 мм и длиной 15–20 м. Срок эксплуатации скважин составляет 15–30 лет. Образцы кольматанта отбирали в специальную ловушку при газоимпульсной обработке фильтра. Химический состав определяли в лаборатории ПО «Белгеология» (табл. 1).

Таблица 1
Химический состав кольматантов

Место отбора кольматанта	Содержание по весу, %													
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	ППП*	FeO	
Скв. № 296 «Дражня»	4,92	<0,01	0,29	63,89	0,92	7,72	<0,2	0,03	0,15	7,63	0,24	14,71	0,36	
Скв. № 286 «Новинки»	7,72	0,01	0,57	68,73	1,5	3,86	0,56	0,1	0,15	2,88	0,2	14,22	0,84	
Скв. № 56 «Боровляны»	4,55	<0,01	0,31	70	5	3,47	<0,02	0,1	0,21	1,12	0,34	15,37	0,78	
Скв. № 18 «Зеленовка»	3,93	0,02	0,43	79,5	0,40	0,37	<0,8	0,12	0,20	0,2	0,25	13,21	0,53	

* ППП – потери при прокаливании.

В табл. 1 результаты химического анализа представлены в виде оксидов основных элементов, хотя колматаант представляет собой многокомпонентную систему, включающую в себя соли кальция, магния, марганца (карбонаты), соединения железа в виде гидроксида, оксида, сульфида, фосфата. Например, содержание Fe_2O_3 в анализе дает количественную характеристику суммы всех железосодержащих соединений: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , FePO_4 , FeS , а процент CaO , MnO , MgO – карбонатов: CaCO_3 , MnCO_3 , MgCO_3 . Потери при прокаливании (900°C) характеризуют то количество веществ, которое удаляется при разложении карбонатов – углекислый газ CO_2 и прокаливании гидроксида железа – пары воды H_2O согласно реакциям:



Необходимо отметить относительно высокое содержание в колматаанте SiO_2 , обусловленное включениями частиц песка и глины, которые не взаимодействуют с кислотой HCl и будут находиться в откачиваемой жидкости в виде шлама.

Рассчитаем теоретически затраты соляной кислоты 100%-й концентрации на растворение 100 кг колматаанта известного химического состава (в дальнейшем – удельная масса кислоты). Все количественные расчеты произведем на 100 кг колматаанта, т. е. при $m_k = 100$ кг. Введем обозначение МВ – молекулярный вес.

1. Будем исходить из того, что полная потребная масса соляной кислоты m_{HCl} равна массе кислоты m'_{HCl} , пошедшей на растворение карбонатсодержащего колматаанта, плюс масса кислоты m''_{HCl} , пошедшей на растворение железосодержащего колматаанта:

$$m_{\text{HCl}} = m'_{\text{HCl}} + m''_{\text{HCl}}. \quad (7)$$

2. Определяем массу карбонатсодержащего колматаанта $m_{\text{кап}}$ в 100 кг колматаанта и величину m'_{HCl}

2.1. Разложение карбонатов при прокаливании представим уравнениями реакций (3)–(5). Согласно (3) и зная процентное содержание оксидов кальция CaO в колматаанте, которое численно равно массе CaO в 100 кг колматаанта – m_{CaO} , находим массу карбоната кальция m_{CaCO_3} по формуле

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaO}} \text{MB}_{\text{CaCO}_3}}{\text{MB}_{\text{CaO}}}. \quad (8)$$

Аналогично (8) определяем массы карбонатов магния MgCO_3 и марганца MnCO_3 и суммарное значение колматаанта $m_{\text{кап}}$

$$m_{\text{кап}} = m_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{MgCO}_3} + m_{\text{MnCO}_3}. \quad (9)$$

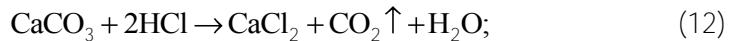
Массу выделившегося углекислого газа $m_{(1)\text{CO}_2}$ при разложении CaCO_3 по (3) вычислим следующим образом:

$$m_{(1)\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CaO}} \text{MB}_{\text{CO}_2}}{\text{MB}_{\text{CaO}}}. \quad (10)$$

Аналогично (10) определим массу углекислого газа $m_{(2)\text{CO}_2}$, выделяющегося при разложении карбоната магния, и массу углекислого газа $m_{(3)\text{CO}_2}$, выделяющегося при разложении карбоната марганца согласно (4), (5), а также суммарную массу углекислого газа m_{CO_2}

$$m_{\text{CO}_2} = m_{(1)\text{CO}_2} + m_{(2)\text{CO}_2} + m_{(3)\text{CO}_2}. \quad (11)$$

2.2. Реакция взаимодействия карбонатов с соляной кислотой происходит согласно уравнениям:



По (12) вычисляем массу хлорида кальция m_{CaCl_2} с учетом ранее найденного значения m_{CaCO_3} по формуле

$$m_{\text{CaCl}_2} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \text{MB}_{\text{CaCl}_2}}{\text{MB}_{\text{CaCO}_3}}. \quad (15)$$

Аналогично (13), (14) находим массы m_{MgCl_2} и m_{MnCl_2} и общую массу хлоридов $m_{\text{хл}}$

$$m_{\text{хл}} = m_{\text{CaCl}_2} + m_{\text{MnCl}_2} + m_{\text{MgCl}_2}. \quad (16)$$

Рассчитываем расход кислоты $m'_{(1)\text{HCl}}$ для получения хлоридов кальция массой m_{CaCl_2} с учетом уравнения реакции (12)

$$m'_{(1)\text{HCl}} = \frac{m_{\text{CaCl}_2} 2\text{MB}_{\text{HCl}}}{\text{MB}_{\text{CaCl}_2}}. \quad (17)$$

Аналогично (17) находим потребные массы кислоты $m'_{(2)\text{HCl}}$ и $m'_{(3)\text{HCl}}$ для растворения карбоната магния массой m_{MgCl_2} и карбоната марганца массой m_{MnCl_2} согласно (13), (14) и суммарное количество кислоты m'_{HCl} для растворения карбонатов

$$m'_{\text{HCl}} = m'_{(1)\text{HCl}} + m'_{(2)\text{HCl}} + m'_{(3)\text{HCl}}. \quad (18)$$

3. Определяем массу железосодержащего колматанта $m_{\text{жк}}$ и потребное количество соляной кислоты m''_{HCl} для его растворения.

3.1. Разложение гидроксида железа Fe(OH)_3 при прокаливании представляется уравнением (6). Масса воды $m_{\text{H}_2\text{O}}$, пошедшей на испарение, определяется как разность между значениями массы потерь при прокаливании – $m_{\text{пп}}$ (табл. 1) и массы найденного ранее углекислого газа m_{CO_2}

$$m_{H_2O} = m_{\text{ппп}} - m_{CO_2}. \quad (19)$$

Используя (18), с учетом (19) сначала определяем массу гидроксида железа $m_{Fe(OH)_3}$, а затем – соответствующую ему по (18) массу оксида железа $m'_{\text{окж}}$:

$$\begin{cases} m_{Fe(OH)_3} = \frac{m_{H_2O} 2MB_{Fe(OH)_3}}{3MB_{H_2O}}, \\ m'_{\text{окж}} = \frac{m_{Fe(OH)_3} MB_{Fe_2O_3}}{2MB_{Fe(OH)_3}}. \end{cases} \quad (20)$$

Зная по химическому анализу (табл. 1) общее содержание оксидов железа $\sum m_{\text{окж}}$ (численно равное процентному содержанию Fe_2O_3 в табл. 1), вычитаем из него найденную массу $m'_{\text{окж}}$ и получаем массу оксидов железа $m''_{\text{окж}}$, соответствующих оксидам железосоставляющих соединений кольматанта (Fe_2O_3 , $FePO_4$, FeS):

$$m''_{\text{окж}} = \sum m_{\text{окж}} - m'_{\text{окж}}. \quad (21)$$

3.2. По данным химического анализа кольматанта и найденному значению $m''_{\text{окж}}$ рассчитываем массы химических элементов: $m_{Fe_{\text{общ}}}$; $m_{Fe^{3+}}$; $m_{Fe^{2+}}$; m_p в 100 кг кольматанта.

Величину $m_{Fe_{\text{общ}}}$ находим по формуле

$$m_{Fe_{\text{общ}}} = \frac{m''_{\text{окж}} MB_{Fe_2}}{MB_{Fe_2O_3}}. \quad (22)$$

Массу $m_{Fe^{2+}}$ вычисляем следующим образом:

$$m_{Fe^{2+}} = \frac{m_{FeO} MB_{Fe}}{MB_{FeO}}, \quad (23)$$

где m_{FeO} – масса FeO в 100 кг кольматанта, численно равная содержанию FeO в пробе (табл. 1).

Массу фосфора m_p находим аналогично

$$m_p = \frac{m_{P_2O_5} MB_{P_2}}{MB_{P_2O_5}}, \quad (24)$$

где $m_{P_2O_5}$ – масса P_2O_5 в 100 кг кольматанта, численно равная содержанию P_2O_5 в пробе (табл. 1).

Масса $m_{Fe^{3+}}$ составляет

$$m_{Fe^{3+}} = m_{Fe_{\text{общ}}} - m_{Fe^{2+}}. \quad (25)$$

3.3. Рассчитываем массу сульфида железа m_{FeS} в 100 кг кольматанта с учетом (23)

$$m_{FeS} = \frac{m_{Fe^{2+}} MB_{FeS}}{MB_{Fe}}. \quad (26)$$

Масса фосфата железа m_{FePO_4} в 100 кг кольматанта с учетом (24) будет

$$m_{\text{FePO}_4} = \frac{m_p \text{MB}_{\text{FePO}_4}}{\text{MB}_p}. \quad (27)$$

Масса трехвалентного железа $m'_{\text{Fe}^{3+}}$ в данной массе фосфата железа m_{FePO_4} составляет

$$m'_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{m_{\text{FePO}_4} \text{MB}_{\text{Fe}}}{\text{MB}_{\text{FePO}_4}}. \quad (28)$$

Массу трехвалентного железа $m''_{\text{Fe}^{3+}}$ в дегидратированной массе железо-составляющих соединений кольматанта определяем по формуле

$$m''_{\text{Fe}^{3+}} = m_{\text{Fe}^{3+}} - m'_{\text{Fe}^{3+}}. \quad (29)$$

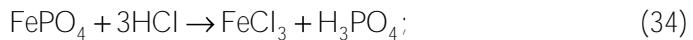
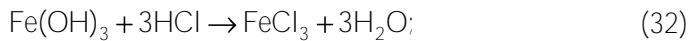
Тогда масса трехвалентного железа $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ в 100 кг кольматанта равна

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m''_{\text{Fe}^{3+}} \text{MB}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\text{MB}_{\text{Fe}}}. \quad (30)$$

3.4. Определяем общую массу железосоставляющих соединений кольматанта $m_{\text{жк}}$

$$m_{\text{жк}} = m_{\text{Fe(OH)}_3} + m_{\text{FeS}} + m_{\text{FePO}_4} + m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}. \quad (31)$$

Эти соединения реагируют с соляной кислотой согласно следующим уравнениям:



В соответствии с (32) и ранее определенным значением $m_{\text{Fe(OH)}_3}$ находим массу хлорида железа m_{FeCl_3} и потребное количество соляной кислоты $m'_{(1)\text{HCl}}$:

$$\begin{cases} m_{\text{FeCl}_3} = \frac{m_{\text{Fe(OH)}_3} \text{MB}_{\text{FeCl}_3}}{\text{MB}_{\text{Fe(OH)}_3}}, \\ m'_{(1)\text{HCl}} = \frac{m_{\text{FeCl}_3} 3\text{MB}_{\text{HCl}}}{\text{MB}_{\text{Fe(OH)}_3}}. \end{cases} \quad (36)$$

Аналогично, используя (33)–(35) и зная массы $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$; m_{FePO_4} ; m_{FeS} , находим соответствующие им потребные массы соляной кислоты $m'_{(2)\text{HCl}}$, $m'_{(3)\text{HCl}}$ и $m'_{(4)\text{HCl}}$.

Полную массу солей $m_{\text{сол}}$ определяем как сумму образующихся хлоридов железа Σm_{FeCl_3} , m_{FeCl_2} и массу слабодиссоциированной ортофосфорной кислоты $m_{\text{H}_3\text{PO}_4}$

$$m_{\text{сол}} = \sum m_{\text{FeCl}_3} + m_{\text{FeCl}_2} + m_{\text{H}_3\text{PO}_4}. \quad (37)$$

Потребное количество соляной кислоты для растворения железосодержащего кольматанта составит

$$m''_{\text{HCl}} = m''_{(1)\text{HCl}} + m''_{(2)\text{HCl}} + m''_{(3)\text{HCl}} + m''_{(4)\text{HCl}}. \quad (38)$$

По (7) рассчитываем полную массу соляной кислоты m_{HCl} , необходимую для растворения 100 кг кольматанта.

Определяем теоретическую величину коэффициента стехиометрии $K_{\text{с.теор}}$ по формуле

$$K_{\text{с.теор}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{100}. \quad (39)$$

Находим теоретическую величину коэффициента образования солей $K_{\text{сол.теор}}$ как отношение полной массы образовавшихся солей $m_{\text{сол}}$ к 100 кг кольматанта

$$K_{\text{сол.теор}} = \frac{m_{\text{сол}}}{100}. \quad (40)$$

В табл. 2 представлены значения коэффициентов $K_{\text{с.теор}}$ и $K_{\text{сол.теор}}$ для приведенных в табл. 1 химических составов кольматантов.

Для сравнения теоретических значений коэффициентов K_c с экспериментальными данными производились лабораторные исследования по растворению кольматанта скважины № 18 «Зеленовка» по следующей методике. Мелкоизмельченный воздушно-сухой кольматант взвешивался на электронных весах с точностью до 0,001 г и помещался в раствор соляной кислоты плотностью $\rho = 1,164 \text{ г}/\text{см}^3$ массовой концентрацией 33 %.

Объем реагента в опытах был постоянен и составлял 12 мл, что соответствовало $m_{\text{HCl}} = 4,609 \text{ г}$. Массу кольматанта брали с избытком, чтобы вся кислота прореагировала без остатка. С этой целью опыт проводился в течение пяти суток, отсутствие остаточной кислоты контролировалось по pH раствора в конце опыта.

После реакции продукты реакции разбавляли в 20–30 раз водой и фильтровали через предварительно взвешенный бумажный фильтр: фильтрат отбрасывали, твердую массу высушивали на воздухе до постоянного веса, взвешивали.

Масса кольматанта m_k , пошедшая на реакцию, определялась с помощью выражения

Таблица 2
Теоретические значения $K_{\text{с.теор}}$ и $K_{\text{сол.теор}}$ кольматантов скважин

Место отбора кольматанта	$K_{\text{с.теор}}$	$K_{\text{сол.теор}}$
Скв. № 18 «Зеленовка»	1,109	1,636
Скв. № 296 «Дражня»	0,984	1,51
Скв. № 286 «Новинки»	1,01	1,51
Скв. № 56 «Боровляны»	1,058	1,59

$$m_k = m_{k_1} - m_{k_2}, \quad (41)$$

где m_{k_1} , m_{k_2} – массы кольматанта соответственно до и после реакции.

Результаты экспериментов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты лабораторных опытов

№ опыта	Масса соляной кислоты m_{HCl} , г	Масса кольматанта, г			
		До реакции m_{k_1}	После реакции m_{k_2}	Вступившего в реакцию m_k	$K_c = \frac{m_{HCl}}{m_k}$
1	4,609	6,039	1,932	4,107	1,122
2		5,932	1,776	4,156	1,109
3		5,768	1,696	4,072	1,132
4		5,133	1,209	3,924	1,175
5		7,144	3,013	4,131	1,116
6		6,291	2,210	4,081	1,129
7		5,654	1,719	3,935	1,171
8		6,018	1,988	4,030	1,144
					$K_{c,sp} = 1,137$

Степень совпадения вычисленного ($K_c = 1,109$) и экспериментального ($K_c = 1,137$) значений коэффициента стехиометрии реакции растворения кольматанта характеризуется величиной относительного отклонения, равной 2,7 %, что не превышает допустимое значение для инженерных исследований (5 %).

ВЫВОДЫ

- Составлены уравнения химических реакций взаимодействия компонентов кольматорирующих отложений с соляной кислотой.
- На основе учета баланса веществ, вступающих в реакции, и имеющихся данных о процентном содержании компонентов в кольматанте единичной массы получены теоретические зависимости для расчета удельных затрат соляной кислоты на растворение кольматанта.
- Проведены лабораторные эксперименты по растворению отложений скважины № 18 «Зеленовка», выполнено сравнение опытных и расчетных данных, относительное отклонение не превысило 3 %.
- Полученная методика расчета удельных затрат реагента позволяет рассчитать его полный расход на скважину при планировании ее текущего ремонта.

ЛИТЕРАТУРА

- Гарилко, В. М. Фильтры буровых скважин / В. М. Гарилко, В. С. Алексеев. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1985. – 334 с.
- Ивашекин, В. В. Газоимпульсная технология восстановления пропускной способности фильтров водозаборных скважин / В. В. Ивашекин. – Минск: БНТУ, 2005. – 270 с.

Представлена кафедрой гидравлики

Поступила 28.12.2006