

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  $M_{\text{HCl}}$ ,  $M_k$  – 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  $m_{\text{HCl}}$  – 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  $\text{FeCl}_3$  и вызовет вторичную кольматацию пород прифилтровой 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 откачку 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 прифилтровой 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).

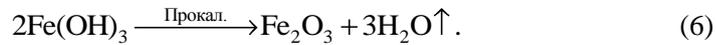
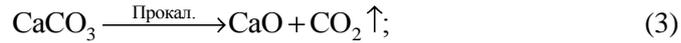
Таблица 1

Химический состав кольматантов

Место отбора кольматанта	Содержание по весу, %												
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	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 кольматант представляет собой многокомпонентную систему, включающую в себя соли кальция, магния, марганца (карбонаты), соединения железа в виде гидроксида, оксида, сульфида, фосфата. Например, содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в анализе дает количественную характеристику суммы всех железосодержащих соединений:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{FeS}$ , а процент  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$  – карбонатов:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ . Потери при прокаливании ( $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) характеризуют то количество веществ, которое удаляется при разложении карбонатов – углекислый газ  $\text{CO}_2$  и прокаливании гидроксида железа – пары воды  $\text{H}_2\text{O}$  согласно реакциям:



Необходимо отметить относительно высокое содержание в кольматанте  $\text{SiO}_2$ , обусловленное включениями частиц песка и глины, которые не взаимодействуют с кислотой  $\text{HCl}$  и будут находиться в откачиваемой жидкости в виде шлама.

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

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

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

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

2.1. Разложение карбонатов при прокаливании представим уравнениями реакций (3)–(5). Согласно (3) и зная процентное содержание оксидов кальция  $\text{CaO}$  в кольматанте, которое численно равно массе  $\text{CaO}$  в 100 кг кольматанта –  $m_{\text{CaO}}$ , находим массу карбоната кальция  $m_{\text{CaCO}_3}$  по формуле

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

Аналогично (8) определяем массы карбонатов магния  $\text{MgCO}_3$  и марганца  $\text{MnCO}_3$  и суммарное значение карбонатов  $m_{\text{кар}}$

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

Массу выделившегося углекислого газа  $m_{(1)\text{CO}_2}$  при разложении  $\text{CaCO}_3$  по (3) вычислим следующим образом:

$$m_{(1)CO_2} = \frac{m_{CaO} MB_{CO_2}}{MB_{CaO}}. \quad (10)$$

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

$$m_{CO_2} = m_{(1)CO_2} + m_{(2)CO_2} + m_{(3)CO_2}. \quad (11)$$

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

$$m_{CaCl_2} = \frac{m_{CaCO_3} MB_{CaCl_2}}{MB_{CaCO_3}}. \quad (15)$$

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

$$m_{хл} = m_{CaCl_2} + m_{MnCl_2} + m_{MgCl_2}. \quad (16)$$

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

$$m'_{(1)HCl} = \frac{m_{CaCl_2} 2MB_{HCl}}{MB_{CaCl_2}}. \quad (17)$$

Аналогично (17) находим потребные массы кислоты  $m'_{(2)HCl}$  и  $m'_{(3)HCl}$  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

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

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

3.1. Разложение гидроксида железа  $Fe(OH)_3$  при прокаливании представляем уравнением (6). Масса воды  $m_{H_2O}$ , пошедшей на испарение, определяется как разность между значениями массы потерь при прокаливании –  $m_{ППП}$  (табл. 1) и массы найденного ранее углекислого газа  $m_{CO_2}$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{ППП}} - m_{\text{CO}_2}. \quad (19)$$

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

$$\begin{cases} m_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} 2\text{MB}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{3\text{MB}_{\text{H}_2\text{O}}}; \\ m'_{\text{ож}} = \frac{m_{\text{Fe}(\text{OH})_3} \text{MB}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2\text{MB}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}. \end{cases} \quad (20)$$

Зная по химическому анализу (табл. 1) общее содержание оксидов железа  $\sum m_{\text{ож}}$  (численно равное процентному содержанию  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в табл. 1), считаем из него найденную массу  $m'_{\text{ож}}$  и получаем массу оксидов железа  $m''_{\text{ож}}$ , соответствующих оксидам железосоставляющих соединений кольматанта ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{FeS}$ ):

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

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

Величину  $m_{\text{Fe}_{\text{общ}}}$  находим по формуле

$$m_{\text{Fe}_{\text{общ}}} = \frac{m''_{\text{ож}} \text{MB}_{\text{Fe}_2}}{\text{MB}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}. \quad (22)$$

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

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

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

Массу фосфора  $m_{\text{P}}$  находим аналогично

$$m_{\text{P}} = \frac{m_{\text{P}_2\text{O}_5} \text{MB}_{\text{P}_2}}{\text{MB}_{\text{P}_2\text{O}_5}}, \quad (24)$$

где  $m_{\text{P}_2\text{O}_5}$  – масса  $\text{P}_2\text{O}_5$  в 100 кг кольматанта, численно равная содержанию  $\text{P}_2\text{O}_5$  в пробе (табл. 1).

Масса  $m_{\text{Fe}^{3+}}$  составляет

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

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

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

Масса фосфата железа  $m_{\text{FePO}_4}$  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  $m_{\text{FePO}_4}$  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 железосоставляющих соединений кольматанта определяем по формуле

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

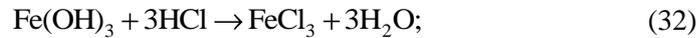
Тогда масса трехвалентного железа  $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  в 100 кг кольматанта равна

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

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  $m_{\text{FeCl}_3}$  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  $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ;  $m_{\text{FePO}_4}$ ;  $m_{\text{FeS}}$ , 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  $\Sigma m_{\text{FeCl}_3}$ ,  $m_{\text{FeCl}_2}$  и массу слабодиссоциированной ортофосфорной кислоты  $m_{\text{H}_3\text{PO}_4}$

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

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  $m_{\text{HCl}}$ , 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  $K_{\text{с}}$  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  $\rho = 1,164 \text{ г/см}^3$  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  $m_{\text{к}}$ , 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. № 29б «Дражня»	0,984	1,51
Скв. № 28б «Новинки»	1,01	1,51
Скв. № 5б «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
					$K_{c,ср} = 1,137$

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

1. Составлены уравнения химических реакций взаимодействия компонентов кольматирующих отложений с соляной кислотой.

2. 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.

3. Проведены лабораторные эксперименты по растворению отложений скважины № 18 «Зеленовка», выполнено сравнение опытных и расчетных данных, относительное отклонение не превысило 3 %.

4. Полученная методика расчета удельных затрат реагента позволяет рассчитать его полный расход на скважину при планировании ее текущего ремонта.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г а в р и л к о, В. М. Фильтры буровых скважин / В. М. Гаврилко, В. С. Алексеев. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1985. – 334 с.

2. И в а ш е ч к и н, В. В. Газоимпульсная технология восстановления пропускной способности фильтров водозаборных скважин / В. В. Ивашечкин. – Минск: БНТУ, 2005. – 270 с.

Представлена кафедрой гидравлики

Поступила 28.12.2006