

УДК 550.+620.+621.622.323

Э.И. Богуславский, Н.Н. Смирнова

**ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС В ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ
ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ СИСТЕМАХ ДОБЫЧИ
ТЕПЛОТЫ НЕДР**

Семинар № 14

Использование геотермальной энергии - одно из генеральных направлений в решении проблемы теплоснабжения многих регионов России в XXI веке. Это подтверждается: отсутствием собственных традиционных энергоресурсов, большими затратами на их транспортировку из других регионов, определенными преимуществами геотермальных ресурсов, разработанностью научных основ их освоения, мировым промышленным опытом и спецификой систем теплоснабжения в стране.

Многообразие геолого-геотермических условий продуктивных горизонтов регионов России характеризует природные условия строительства станции (системы) геотермального теплоснабжения (СГТ), а широкий спектр тепловых нагрузок, температурных режимов потребителей и расстояний транспортировки теплоносителя - директивные требования пользователя.

В общей сложности на конструктивные и технологические параметры СГТ оказывает влияние около 150 факторов. Поэтому адекватная оценка целесообразности освоения геотермальных ресурсов возможна только на оптимальном уровне определения параметров и показателей таких станций [1, 5, 15]. При этом особое значение имеют процессы теплопереноса в проницаемых коллекторах геотермальных циркуляционных систем (ГЦС).

Решение этой задачи возможно на базе экономико-математического моделирования строительства и эксплуатации СГТ. В целях системной оптимизации СГТ в 1971 г. была разработана первая экономико-математическая модель (ЭММ) и к настоящему времени создана группа моделей, имитирующих функционирование этой станции при различных технологиях добычи теплоты недр и разных целях ее использования [2, 16]. Весьма сложный блок ЭММ - «Тепломассоперенос в проницаемом коллекторе» постоянно совершенствовался с развитием теории фильтрационного теплообмена [6, 10, 12, 14].

Для изучения процессов теплопереноса при фильтрации реальный коллектор циркуляционной системы заменялся моделями. Они имитировали однородную (однородную) среду с эффективными свойствами [6, 9], или гетерогенную среду [6, 10-14] с периодической изотропной структурой (системы параллельных пластин, цилиндров, шаров). Для акцентирования теплофизических особенностей проблемы, ограничимся рассмотрением одномерных в гидродинамическом отношении моделей переноса тепла при фильтрации.

При исследованиях процесса теплообмена в слоях с мелкими частицами все приняты следующие предположения: скорость и температура жидкости постоянны по сечению слоя, температура частицы одинакова по ее сечению, температу-

ра частиц равна температуре жидкости. В этом случае вводятся некоторые эквивалентные характеристики среды — теплоемкость, теплопроводность и т. д. и записывается одно уравнение теплопроводности, в котором для представления реального поведения расплывающейся тепловой волны необходимо учитывать продольную теплопроводность.

Описание процессов на основании гомогенных моделей вызывает необходимость использования эффективных коэффициентов теплопроводности. Уравнение теплопереноса (1) для определения температуры гомогенной среды:

$$C_{эф} \frac{\partial t}{\partial \tau} + C_e \rho_e \mathcal{G}_ф \frac{\partial t}{\partial x} = \lambda_{эф} \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \quad (1)$$

где $C_{эф}$ — эффективная теплоемкость среды; t, T — температуры жидкой фазы, °C; $\lambda_{эф}$ — эффективный коэффициент теплопроводности; C_e, ρ_e — теплоемкость и плотность воды, Дж/(кг*К), кг/м³; $\mathcal{G}_ф$ — скорость фильтрации, м/с; x — координата по длине коллектора; τ — время, с.

Большинство теоретических результатов по эффективным коэффициентам получено при выводе макромасштабных балансовых уравнений гетерогенных смесей на основе различных процедур усреднения [4]. Сравнительный анализ выполненный в работе [6] показал, что в гомогенных моделях теплообмена вместо средневзвешенных эффективных коэффициентов теплопроводности $\lambda_{эф}$, необходимо использовать коэффициенты рассчитанные по общепринятой формуле эффективной теплопроводности зернистого слоя, учитывающей особенности фильтрации: $\lambda_{эф} = A + B \cdot Re$. Это существенным образом изменяет температурный профиль в сторону его расплывания. Здесь: $Re = Re \cdot Pr$ — число Пекле, Pr — число Прандтля, Re — число Рейнольдса, A и B — коэффициенты, зави-

сящие от структурных особенностей среды.

Одним из возможных методов расчета теплового режима подземного коллектора ГЦС, преимущества которого показаны в работах [6, 8, 12-14], служит метод эквивалентного уравнения теплопроводности. Физической моделью циркуляционной системы с проницаемым коллектором принят теплообмен при фильтрации в слое сферических частиц с граничными условиями первого рода на поверхности теплообмена.

Для решения задачи используется дифференциальная аппроксимация интеграла Дюамеля [6, 12, 14], описывающего нестационарный теплообмен от твердой фазы. В результате система уравнений заменяется одним уравнением, включающим члены со второй производной по времени, аналитическое решение которого имеет вид:

- для температуры флюида

$$\theta(X, F_0^*) = 1 - \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{F_0^* - AGX}{2\sqrt{BGX}} \right] + \lambda \frac{AF_0^*}{B} \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{F_0^* + AGX}{2\sqrt{BGX}} \right] \right\} \quad (2)$$

- для температуры твердой фазы

$$v(X, Y, F_0^*) = \theta(X, F_0^*) - K_1 \frac{\partial \theta}{\partial F_0^*} + K_2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial F_0^{*2}} \quad (3)$$

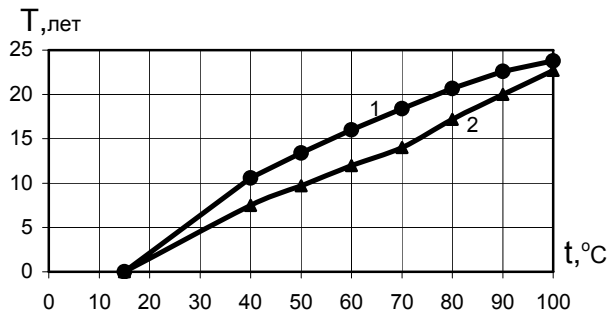
Безразмерные комплексы:

$$G = \frac{\lambda \sigma \rho_{II} C_{II}}{\rho_T C_T}; \quad F_0^* = F_0 - X;$$

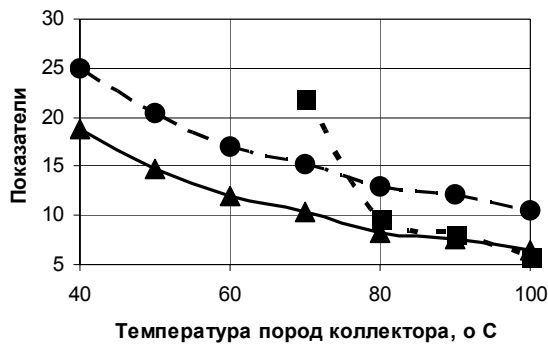
$$X = \frac{a_n x}{\lambda^2 u}; \quad F_0 = \frac{a_n \tau}{\lambda^2};$$

$$\theta = \frac{t - T_H}{t_0 - T_H}; \quad \mathcal{G} = \frac{T - T_H}{t_0 - T_H}.$$

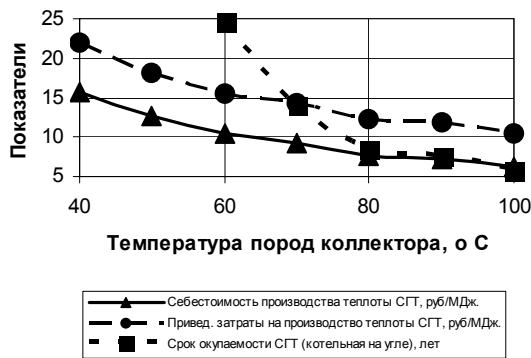
Коэффициенты A и B взяты из таблиц работы [4] при соответствующих граничных и структурных условиях.



а)



б)



Здесь: t , T – температуры жидкой и твердой фазы, °C; дополнительные индексы: H – начальная, θ – граничное значение; λ – размер частиц, м; σ – площадь поверхности твердой фазы на единицу объема жидкой, $\text{м}^2/\text{м}^3$; x – координата, м; a_n – эффективный ко-

Рис. 1. Зависимость времени работы ГЦС от температуры пород в коллекторе:

1- расчет по методу эквивалентного уравнения теплопроводности (формула 2); 2- расчет по гомогенной модели (формула 1).

Рис. 2. Техничко-экономические показатели СГТ:

а) при гомогенной модели тепло-массопереноса; б) при расчете по методу эквивалентного уравнения теплопроводности.

эффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; C_P , C_T – теплоемкость породы и теплоносителя, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; ρ_P , ρ_T – плотность породы и теплоносителя, $\text{кг}/\text{м}^3$; u – скорость теплоносителя, $\text{м}/\text{с}$; τ – время, с.

Пример расчета выполнен для ГЦС с параметрами, указанными в таблице.

Общий расход теплоносителя W должен обеспечить требуемую тепловую производительность. Параметры ГЦС, теплофизические свойства горных пород и условия фильтрации влияют на срок службы ГЦС в заданном температурном режиме и могут быть различными. Ограничением здесь могут стать как технические возможности так и экономические показатели.

Значения теплофизических свойств горных пород приняты следующие: $\lambda_p = 2,5 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{°C}$, $\rho_p = 2400 \text{ кг}/\text{м}^3$, $C_p = 1300 \text{ Дж}/\text{кг}\cdot\text{°C}$, $C_j = 4190 \text{ Дж}/\text{кг}\cdot\text{°C}$, $\rho_j = 950 \text{ кг}/\text{м}^3$. В безразмерных комплексах использованы эффективные значения

Максимальная тепловая нагрузка, ГДж/час	10
Температура пород на забое скважины, °С	40-100
Температура закачиваемого теплоносителя, °С	15
Проницаемость пород коллектора, м ²	5*10 ⁻¹³
Мощность коллектора, м	60
Пористость пород коллектора	0,2
Расстояние между рядами скважин разноименных, м	300
Расстояние между одноименными скважинами в ряду, м	150

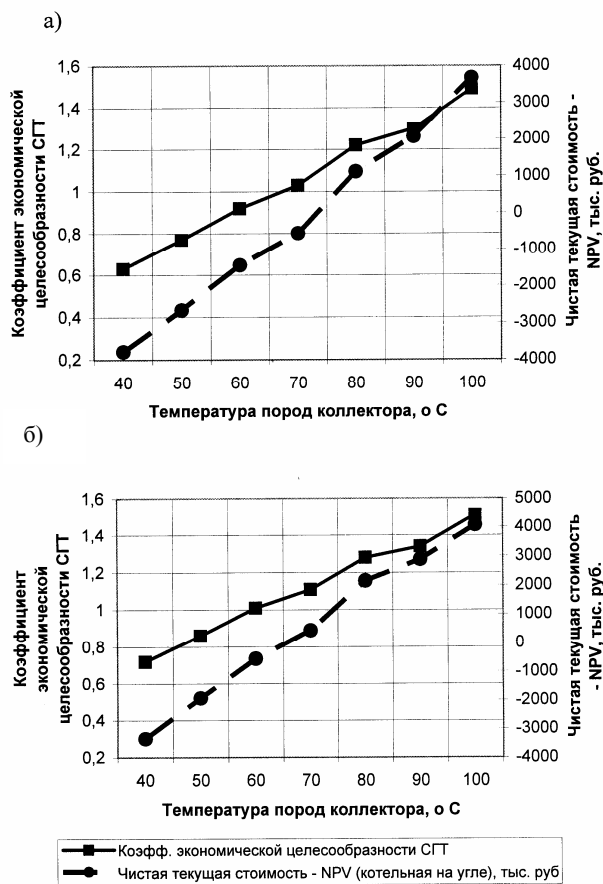


Рис. 3. Показатели экономической целесообразности СГТ:

а) при гомогенной модели тепло-массопереноса; б) при расчете по методу эквивалентного уравнения теплопроводности.

С учетом вышеуказанных исходных данных, сроки службы ГЦС, рассчитанные по формуле (2) - модели эквивалентного уравнения теплопроводности и по формуле (1) - гомогенной модели представлены на рис. 1. Срок службы ГЦС, определенный с учетом эквивалентной теплопроводности, относительно выше, чем просто по гомогенной модели.

В связи с этим, при возможном изменении температуры пород коллектора от 40 до 100 °С на глубине 3000 м, технико-экономические показатели СГТ, определенные ЭММ с блоком «Тепломассоперенос в проницаемом коллекторе» по модели эквивалентного уравнения теплопроводности более благоприятны и обеспечивают экономическую эффективность СГТ при более низких температурах пород коллектора (рис. 2 и 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

коэффициентов теплопроводности. Допустимое снижение безразмерной температуры на выходе из ГЦС $\theta_{д.з}=0,9$.

1. Богуславский Э.И. Технико-экономическая оценка освоения тепловых ресурсов недр. Высшая школа, Л., изд. ЛГУ, 1984,- 168 с.

2. Богуславский Э.И. Экономико-математическое моделирование систем извлечения и

- пользования тепла Земли. Учебное пособие. – Л., изд. ЛГИ, 1981. - 105 с.
3. *Богуславский Э.И.* Экономико-математическое моделирование и оптимизация параметров ГЦС с гидроразрывом Закарпатской ГеоТЭС. Физические процессы горного производства. Л., изд. ЛГИ, 1987. с. 107 – 110.
4. *Бувич Ю.А.* К теории переноса в гетерогенных средах. Инж. - физ. журнал. 1988. Т. 54. № 5. с. 770-779.
5. Геотермальная технология низкопотенциальных высокоминерализованных пластовых вод. Разведка и охрана недр N 1, 1994. / Хахаев Б.Н., Певзнер Л.А. Самхан И.И., Богуславский Э.И., Шурчков А.В.
6. *Дядькин Ю.Д., Гендлер С.Г., Смирнова Н.Н.* Геотермальная теплофизика. С.-Пб., Наука, 1993. 256 с.
7. *Нигматулин Р.И.* Основы механики гетерогенных сред. М., Наука, 1978. 336 с.
8. *Нустров В.С., Сайфулаев Б.Н.* Метод эквивалентного уравнения в теории тепломассопереноса. Инж. - физ. журнал. 1988. Т. 54. № 5. с. 779-786.
9. *Рубинштейн Л.И.* Температурные поля в нефтяных пластах. М., Недра, 1972, 276 с.
10. *Ромм Е.С.* Об одном случае теплопереноса в трещиноватой горной породе. Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых Севера. Л., 1972. с. 92-96.
11. *Романов В.А.* Нестационарный теплообмен в гетерогенной среде. Инж.- физ. журн. 1975. Т. 29, № 3. с. 522-526.
12. *Смирнова Н.Н.* Метод исследования теплофизических процессов при комплексном освоении тепловых и топливных ресурсов недр. Успехи современного естествознания. Материалы конференции энергосберегающие технологии. 2004. № 4.
13. *Смирнова Н.Н.* Решение уравнений переноса тепла при фильтрации методом сведения к эквивалентному уравнению теплопроводности. Физическая гидродинамика и теплообмен: Сб науч. трудов. Новосибирск, 1978. с. 61 – 68.
14. *Смирнова Н.Н.* Нестационарный теплообмен при фильтрации в гетерогенных средах. Новосибирск, 1990. 85 с.
15. Development of geothermal resources of Moscow artesian basin. "Proceedings of the World Geothermal Congress", 1995. Florence, Italy, 18-31 May 1995, Volume 1.- p.601-605. / Emil I. Boguslavsky, Anna B. Vaineblat, Lev A. Pevzner, Anatoly A. Smyslov, Bilal N. Khakhaev.
16. *Boguslavsky Emil.* Economic-Mathematical Modelling of Geothermal Circulation systems and Optimization of Their Parameters. "Proceedings of the World Geothermal Congress", 1995. Florence, Italy, 18-31 May 1995, Volume 4.- p.2847-2851.

Коротко об авторах

Богуславский Э.И. – профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой,
Смирнова Н.Н. – кандидат физико-математических наук, доцент,
Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова (технический университет).



© М.Ю. Баканова, И.И. Зыбинов,
М.К. Теплов, 2005

УДК 54-14:622.363.1/2:622.014.2:502.76

М.Ю. Баканова, И.И. Зыбинов, М.К. Теплов

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЛАГО-
И СОЛЕПЕРЕНОСА НАСЫЩЕННЫХ РАССОЛОВ
ПРИ ИХ РАЗЛИВЕ НА ПОВЕРХНОСТЬ ГРУНТОВ
В РАЙОНАХ СТРОИТЕЛЬСТВА ПОДЗЕМНЫХ
ХРАНИЛИЩ В КАМЕННОЙ СОЛИ**

Семинар № 14

Анализ мировой практики строительства и эксплуатации подземных резервуаров в отложениях каменной соли для хранения жидкостей (газов), а также захоронения промышленных отходов, свидетельствует об их высокой эффективности как с экономической, так и с экологической точек зрения. Одним из способов создания подземных хранилищ в каменной соли является способ подземного растворения через буровые скважины. При этом способе для размыва используется пресная вода, а получаемые после процесса растворения высокоминерализованные рассолы либо закачиваются в глубокие водоносные горизонты, либо при возможности используются на солеперерабатывающих заводах. При эксплуатации подземных хранилищ по рассольной схеме значительные объемы рассола хранятся в наземных рассолохранилищах. Технология перекачки рассолов в рассолохранилища, а также утилизации полученных в процессе растворения высокоминерализованных рассолов включает в себя их транспортировку по рассолопроводам. При возможных авариях на оголовках скважин и на рассолопроводах возникает опасность попадания высокоминерализованных рассолов на поверхность грунтов. При этом основным барьером на пути их проникновения в грунтовые воды являются грунты зоны аэрации, в связи с чем в последние годы оценке защитных свойств этих грунтов уделяется повышенное внимание.

При проливе высокоминерализованных рассолов на поверхность земли начинается их распространение вглубь как по вертикали (на глубину), так и по горизонтали (боковое растекание). При этом основ-

ным приемником загрязнения являются грунты зоны аэрации, а при неблагоприятных условиях (большие объемы проливов, малая глубина залегания грунтовых вод и др.) и грунтовые воды.

При анализе вопроса о влагопереносе в зоне аэрации необходимо отметить, что в грунтах рассматриваемой части разреза помимо жидкой фазы, присутствует газовый компонент (в основном воздух), находящейся в свободном состоянии. Соотношение этих фаз играет определяющую роль в процессе влагопереноса. В условиях состояния пород с относительно высокой влажностью основную роль играют гравитационные, капиллярные и сорбционные силы, в то время как в грунтах с относительно малой влажностью – перемещение парообразной воды [1]. Основным начальным параметром, определяющим характеристики влагопереноса в зоне аэрации является всасывающее давление, или, если отнести его к единице веса воды, то высота всасывания. Зависимость высоты всасывающего давления от влажности является важнейшей характеристикой грунта при оценках влагопереноса, обычно она характеризуется выраженным гистерезисом (при осушении грунта, т.е. уменьшении влажности грунта всасывающее давление больше, иногда в несколько раз, чем при увлажнении), поэтому процесс увлажнения грунтов идет быстрее осушения. Вертикальная миграция загрязнений через зону аэрации часто характеризуется повышенной нестабильностью, т.е. образованием опережающих основной фронт увлажнения языков. Их появление может быть связано с неоднородностью строения грунтов, а также флуктуациями капиллярного давления.

Представления о массопереносе в первом приближении базируются на том, что перенос вещества протекает лишь в водной фазе грунта. Однако лабораторные эксперименты [1] показали, что фронт увлажнения движется с большей скоростью, чем фронт переноса вещества, причем разрыв между ними со временем растет. В реальных же условиях процессы массопереноса зависят от большого количества факторов, среди которых помимо влажности можно выделить химическую природу раствора, структурно-текстурных особенностей грунта и др.

При попадании рассолов на поверхность земли могут происходить структурные, физико-химические и другие изменения почв и нижележащих грунтов [2]. К показателям, характеризующим изменения грунтов можно отнести показатели биологической активности почв; численный и видовой состав микроорганизмов и беспозвоночных; катионнообменные свойства почв; содержание необходимых и вредных для растений элементов; минеральный состав, показатели структуры и физических свойств грунтов. Влияние на эти показатели также оказывает

физико-географическое положение территории, так, например, в районах с аридным климатом может происходить засоление почв, что оказывает влияние на изменение физических, физико-химических и физико-механических свойств грунтов, вследствие чего страдает флора и фауна загрязненной территории.

Большую опасность представляет собой возможность загрязнения грунтовых вод. При попадании в грунтовые воды высокоминерализованных рассолов может происходить увеличение их минерализации, а при наличии в рассолах вредных примесей, будет происходить загрязнение ими грунтовых вод, что в свою очередь может влиять на экологическую обстановку в целом.

Исходя из вышесказанного, следует, что с точки зрения экологии необходимо тщательное изучение влаго- и солепереноса насыщенных рассолов при их разливе на поверхность грунтов. На основании этого авторами разрабатываются лабораторные модели, необходимые для решения поставленных задач миграции рассола в грунты зоны аэрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мироненко В.А., Румынин В.Г. Проблемы гидрогеоэкологии. Монография в 3-х томах. Том 1. Теоретическое изучение и моделирование геомиграционных процессов. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 611 с.

2. Королев В.А. Мониторинг геологической среды. /Под редакцией В.Т.Трофимова. – М., изд-во МГУ, 1995. – 272 с.

Коротко об авторах

Баканова М. Ю. – научный сотрудник,
Зыбинов И. И. – заведующий лабораторией, кандидат химических наук,
Теплов М. К. – начальник отдела, кандидат технических наук,
ООО «Подземгазпром».

© Ю.М. Богданов, Т.Н. Самолаева,
А.А. Лапицкий, В.П. Шустров,
2005

УДК 553.631:546

**Ю.М. Богданов, Т.Н. Самолаева, А.А. Лапицкий,
В.П. Шустров**

ОТВЕРЖДЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО РАССОЛА В ПОДЗЕМНЫХ РЕЗЕРВУАРАХ В КАМЕННОЙ СОЛИ

Семинар № 14

В настоящее время во всем мире проявляется устойчивая тенденция к приоритетному использованию подземных хранилищ газа (ПХГ) в каменной соли, которые являются весьма эффективными для обеспечения надежности газоснабжения, особенно, при покрытии пиковых нагрузок [1].

Эксплуатация ПХГ в каменной соли осуществляется по «сухой» схеме, при которой происходит непрерывное изменение расхода, давления и температуры газа в технологической скважине и выработке емкости. При этом первоначальное заполнение подземных резервуаров осуществляется методом вытеснения рассола природным газом по специально спущенной колонне труб до момента попадания газа под башмак этой колонны с последующим ее освобождением от рассола. Рассол, остающийся ниже башмака рассолоподъемной колонны, находится в контакте с хранимым газом в процессе эксплуатации и приводит к его увлажнению, что является нежелательным явлением.

Для сокращения процесса влагонасыщения хранимого природного газа в подземных резервуарах на ПХГ в каменной соли осуществляются различные мероприятия по более глубокому извлечению остаточного рассола с помощью специальных устройств и разработке разделительных экранов между рассолом и газом.

Применение разделительных экранов снижает увлажнение газа в процессе хранения [2] (примерно на 40%), но не исключает полностью попадания в него влаги, особенно при изменении напряженно-деформированного состояния выработки емкости.

Для повышения эффективности эксплуатации подземных резервуаров в ка-

менной соли в ООО «Подземгазпром» разработаны устройства для более глубокого извлечения остаточного рассола, а также предложен принципиально новый способ, связанный с отверждением остаточного рассола в выработке емкости [3]. Превращение остаточного рассола в монолитный камень позволяет сократить процесс насыщения хранимого газа влагой, уменьшить или полностью исключить применение ингибиторов гидратообразования и установок по осушке газа.

В качестве технического предложения по связыванию остаточного рассола в подземных резервуарах, созданных геотехнологическим методом в каменной соли, был предложен состав на основе шлама карналлитовых хлораторов, являющегося отходом магниевого производства.

Шлам карналлитовых хлораторов представляет собой твердую массу, содержащую в своем составе хлорид магния, оксид магния, хлорид калия, хлорид натрия и незначительное количество примесей.

Шламовый раствор, полученный при затворении шлама концентрированным рассолом NaCl (раствор $\rho = 1,200 \text{ кг/м}^3$) при отношении ж/т=2,2, имеет следующие физико-механические свойства:

растекаемость раствора по конусу АзНИИ, мм	260
плотность раствора, кг/м^3	1390
начало и конец схватывания, сут.	более 2
прочность при изгибе в возрасте 10 суток, кг/см^2	10-15
прочность при сжатии в возрасте 28 суток, кг/см^2	15-20
pH раствора	8,3

Исследованиями было установлено, что максимальное связывание рассола шламом возможно при соотношении ж/т = 2,3-2,4. По истечении 3-7 суток после затворения шлама рассолом образуется прочный монолитный камень. Уменьшение или увеличение сроков схватывания шламового раствора с образованием монолитного камня обеспечивается следующими способами:

- варьирование количеством вводимого рассола в пределах ж/т=1,5-2,4.. При увеличении ж/т>2,4 связывание и отверждение рассола в виде монолитного материала может не произойти или растянуться на длительное время (более 10 суток);
- введение в исходную порцию шлама небольшого количества (до 10% масс.) магнезитового каустического порошка (ПМК) любой марки (ПМКЭ; ПМК-75; ПМК-83 и ПМК-87), выпускаемого Саткинским заводом [4].

Результаты проведенных исследований по связыванию рассола представлены в табл. 1, 2. Прочностные характеристики шламового камня определялись на образцах-балочках размером 40x40x160 мм при твердении их в воздушно-влажных условиях.

В ходе лабораторных исследований было отмечено, что время отверждения рассола с образованием твердой фазы (начало и конец схватывания) зависит от температуры окружающей среды, качества материала (срок годности), дисперсности и плотности материала. Чем выше дисперсность шлама, тем быстрее происходила гидратация (связывание) частиц рассолом. При подаче шлама в емкость с удельной поверхностью порядка 9000-10000 м²/г проис-

ходило равномерное медленное осаждение и распределение частиц шлама по всему объему рассола, при этом плотность шламового раствора незначительно превышала плотность рассола.

Анализ экспериментальных данных (см. табл. 1 и 2) показывает, что при увеличении соотношения ж/т увеличиваются сроки отверждения рассола шламом и уменьшается прочность монолитного камня. При введении в шлам магнезитового каустического порошка сроки отверждения рассола шламом сокращаются адекватно его увеличению, при этом происходит также сокращение периода от начала до конца схватывания раствора (табл. 2).

Учитывая, что в натуральных условиях температура в подземной выработке-емкости, заполненной газом, колеблется от 20 до 60 °С, а давление примерно от 5 до 20 МПа, лабораторными исследованиями было предусмотрено изучение свойств шламового камня в диапазоне температур от 20 до 80 °С и давлений от 5 до 20 МПа.

Испытания проводились на специальной гидравлической установке неравно-

Таблица 1
Сроки отверждения рассола шламом в зависимости от ж/т

№№ п/п	Шлам, %	ж/т	Сроки отверждения, сут	R _{изг} , МПа
1	100	1,8	1-2	2,5
2	100	2,0	2-3	2,0
3	100	2.2	5-10	1,5
4	100	2,4	7-12	1,0

Таблица 2
Сроки отверждения рассола шламом с добавкой ПМК

№№ п/п	Шлам, % масс.	ПМК, % масс.	ж/т	Сроки отверждения, час	
				начало	конец
1	90	10	2,4	2,50	23,25
2	95	5	2,4	5,42	29,25
3	97,5	2,5	2,4	8,83	36,42
4	99	1,0	2,4	23,75	72 и более

компонентного сжатия УДС 65/80, предназначенной для долговременных испытаний образцов в условиях повышенных температур и давлений при ручном и автоматическом режимах управления.

Для проведения испытания готовился шламовый раствор, который заливался в небольшую емкость таким образом, чтобы исключить попадание воздуха и масла в процессе испытаний на установке. Емкость закрывалась крышкой и помещалась в установку при заданных температуре и давлении. Испытания на установке продолжались в течение 7 суток, что было достаточно для отверждения рассола шламом.

Были подготовлены образцы на основе шлама, затворенного на рассоле при $ж/т=1,5$ и $ж/т=2,2$; на водном растворе хлористого магния (бишофита) при $ж/т=2,2$; на рассоле с 10 % и 40 % добавкой бишофита и смеси шлама (90 %) с добавкой ПМК (10 %) на рассоле при $ж/т=2,2$.

Плотность рассола во всех случаях принималась не менее 1190-1200 г/см³.

При температуре 20⁰С использование приведенных выше рецептов шламовых составов позволило осуществить связывание рассола в достаточно крепкий камень. Однако, как показали испытания на установке УДС 65/80, в условиях повышенных температур $T = 50-70$ °С и давлении $P = 20$ МПа при использовании состава, приготовленного на основе только одного шлама при $ж/т=2,2$ и $ж/т=1,5$ через 7 суток схватывания раствора до состояния твердой фазы не происходило.

Известно, что прочность камня создается за счет наличия в составе шлама MgO и образования высокогидратных соединений в виде оксихлоридов при гидратации оксида магния. При взаимодействии оксида магния с раствором хлористого магния водой образуются высокопрочные соединения, устойчивые к различным температурным колебаниям. Входящие в состав шлама компоненты MgO и соль MgCl₂ являются активными в образовании окси-

хлоридов, а присутствующие в составе шлама NaCl и KCl являются балластом. Учитывая, что количество MgO и MgCl₂ в составе шлама незначительно и гидратация происходит на рассоле NaCl, что в свою очередь, и может сказываться на устойчивости оксихлоридов и прочности образующихся высокогидратных соединений в условиях повышенных температур и давлений.

Для создания более прочной структуры за счет образования устойчивой формулы оксихлоридов был рассмотрен вариант, где в качестве жидкости затворения использовался водный раствор бишофита. Шлам затворялся раствором бишофита плотностью 1310 кг/м³ при соотношении $ж/т=2,2$ и образец помещался в установку при $T = 50$ °С и $P = 20$ МПа. По истечении 7 суток был получен очень прочный камень, способный выдерживать длительное тепловое воздействие.

Дальнейшие исследования позволили получить обнадеживающие результаты даже при незначительном введении в состав шлама, затворенного на рассоле ($ж/т = 2,0$) бишофита (10 % масс.). Например, при $T = 50$ °С при твердении данного состава без контакта с рассолом в течение 7 суток было отмечено образование достаточно твердого материала ($R_{изг} = 0,5-0,6$ МПа).

Кроме того, были получены положительные результаты по связыванию рассола с образованием твердой фазы на других составах шламовых растворов. В частности отмечена повышенная стойкость шламового камня в условиях температур 30-60 °С за счет увеличения содержания оксида магния в составе шлама при введении хлористого магния или ПМК. Незначительная добавка в состав шлама ПМК (до 10 % масс.) позволила увеличить прочность образующегося камня до 2,5-3,5 МПа.

Исследования в части связывающей способности шламового материала при разных способах его подачи показали, что при подаче сухого шлама (40 г) в рассол (100 мл) по мере оседания его по высоте

жидкости происходило связывание до 32 % рассола. При проведении предварительной гидратации шлама рассолом из расчета 40 г на 40 мл и подачи раствора в емкость с рассолом (100 мл) дополнительно связалось и отвердилось еще 33 % жидкости, то есть практически происходило связывание 65 % всего объема рассола. Все опыты проводились без проведения принудительного барботажа. Максимальное связывание рассола ($ж/т = 2,2-2,4$) достигалось при интенсивном перемешивании в лабораторных условиях в течение 3-5 минут.

Для выбора способа приготовления шламового раствора на поверхности перед подачей его в выработку-емкость необходимо учитывать технологические показатели (подвижность, вязкость и время загустевания) шламового раствора.

Как было установлено, время образования твердой фазы может меняться и составлять в пределах 3-10 суток в зависимости от отношения $ж/т$ и условий твердения шламового камня.

В процессе исследований при твердении шламового раствора в емкости с рассолом было зафиксировано следующее явление. После образования шламового камня под избытком рассола по истечении первого месяца на контакте его с рассолом образуется слой повышенной прочности. Толщина слоя зависит от времени нахождения шламового камня в рассоле и от количества подаваемых порций шламового раствора в емкость. Аналогичное явление, связанное с образованием иммобилизационного диффузионного слоя очень большой прочности (порядка до 500 МПа при сжатии) и низкой пористости (менее 1 %) на границе раздела магнизиально-минерально-солевая композиция - морская вода, было открыто и зарегистрировано в Международном комитете по открытиям (№ 212) [5].

Отличительным моментом является то, что образование упрочненного слоя происходит на контакте шламового камня с рассолом, а не с морской водой, отсутст-

вует затворение на бишофите, прочность приконтактного слоя значительно меньше и толщина образующего слоя значительно больше указанного в открытии.

Испытания прочности шламового камня в возрасте 6 месяцев показали следующее. В условиях полного связывания рассола в емкости прочность на сжатие по высоте шламового камня ($H = 80$ мм) менялась снизу-вверх: нижний слой - $R_{сж}=1,65-1,84$ МПа, средний слой - $R_{сж}=1,76-1,89$ МПа, верхний слой - $R_{сж}=3,09-3,18$ МПа, то есть прочность верхнего слоя превышала прочность нижнего слоя практически в два раза.

Создание на поверхности шламового камня упрочненного слоя позволяет обеспечить эксплуатацию подземных резервуаров в условиях повышенных давлений.

Использование шлама карналлитовых хлораторов по связыванию остаточного рассола в емкости имеет ряд положительных моментов по сравнению с другими вяжущими материалами:

- незначительная стоимость самого материала, доступность его в приобретении с одновременным решением вопроса утилизации отходов магниевого производства,
- получение при отверждении рассола твердого шламового камня, обладающего достаточными прочностными свойствами, стабильными во времени;
- в отличие от тампонажного портландцемента шламовый раствор обладает большой подвижностью и малой вязкостью, что не создает осложнений при подаче его в подземную выработку-емкость,
- возможность регулирования сроков схватывания шламового раствора в широких пределах (3-10 суток);
- минимальная потребность в шламе, в 1,5-2 раза меньше чем тампонажного портландцемента.

Для повышения устойчивости шлама в условиях $T = 20-60$ °C и $P = 5-20$ МПа, что

соответствует условиям хранения природного газа в подземных резервуарах, проведенная модификация шлама-материала-матрицы показала, что незначительная добавка в состав шлама ПМК (до 10 %) или бишофита (от 10 до 20 %) позволяет сократить время отверждения рассола до 1

суток и повысить прочность шламового камня до $R_{сж} = 2,5-3,5$ МПа.

Оценивая, в целом, полученные результаты можно отметить перспективность использования шлама по отверждению остаточного рассола в подземных резервуарах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремизов В.В., Парфенов В.И., Смирнов В.И. и др. Перспективы развития пиковых ПХГ в каменной соли. «Газовая промышленность», сентябрь, 1999

2. Kretschmar H.J., Holst K.-E. und Klafki M. Sol – und Betriebstechnologie des Gaskavernenspeiches Bernburq. GWE – Gas|Erdgas 126, Н.9<1985

3. Богданов Ю.М. Игошин А.И., Смирнов В.И., Шустров В.П., Лапицкий А.А. Патент на изобретение РФ № 2212279 «Способ эксплуатации под-

земных хранилищ газов в отложениях растворимых пород». М. 2003

4. ГОСТ 1216-87* Порошки магнезитовые каустические. Технические условия.

5. Журкович В.В., Зайцев Г.Е., Зозуля П.В., Коновалов С.А., Муратов О.Э., Петров Э.Л. Явление образования иммобилизационного диффузионного слоя на границе раздела магнезиально-минерально-солевая композиция-морская вода. Открытие №212.

Коротко об авторах

Богданов Ю.М. – кандидат технических наук, заведующий лабораторией,

Самолаева Т.Н. – научный сотрудник,

Лапицкий А.А. – научный сотрудник,

Шустров В.П. – кандидат технических наук, заведующий лабораторией,

ООО «Подземгазпром»



