

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗАКАЧУВАННЯ ШЛАМІВ У ВІДПРАЦЬОВАНІ СОЛЯНІ СВЕРДЛОВИНИ НА МАЛОМАСШТАБНИХ МОДЕЛЯХ

Найбільш шкідливим і об'ємним відходом виробництва кальцинованої соди аміачним способом є дистилерна суспензія, що утворюється в кількості 8–10 м³ на 1 т соди. Це зумовлено самою технологією, по якій неможливо досягти повного використання сировини. Дистилерна суспензія є розчин хлоридів кальцію і натрію, гідроксиду і сульфату кальцію із загальним масовим вмістом компонентів 15–16 % [1].

Загальний матеріальний індекс на 1 т продукції в перерахунку на тверді з'єднання при виробництві соди, кальцинованої аміачним способом, складає 4,7 т.

Численні спроби зробити спосіб безвідходним або маловідхідним дотепер успіхом не увінчалися. Складування в наземних полігонах і скидання рідких відходів в підземні водоносні горизонти не вирішує проблеми і приводить до ще більшого порушення екологічної рівноваги.

У зв'язку з цим використання підземних пустот, може знайти широке застосування для вирішення проблеми накопичування відходів содового виробництва в наслідок їх використання в якості тампонажного матеріалу, що, в свою чергу, сприятиме підвищенню стійкості земної поверхні. Крім того, існує можливість використання рідких відходів содового виробництва в якості розчинника кам'яної солі замість прісної води.

Основним завданням лабораторних досліджень було фізичне моделювання процесу осадконакопичування в маломасштабних моделях. Оскільки виконання всіх умов однозначності при експерименті досить важко, то здійснювалося наближене моделювання процесу.

У даній роботі як підземні порожнечі розглядаються відпрацьовані камери підземного вилуговування. Ці камери характеризуються наступними фізичними показниками: (системи) – геометричними розмірами – діаметром основи (припустимо, що камера є прямий циліндр) і висотою; однорідним полем концентрації: камеру заповнює розсіл з концентрацією насичення.

Строго кажучи, зміна температури по висоті камери відповідно до геотермічного градієнта складає величину близько 0,5–1 °С. Внаслідок чого створюється деякий градієнт концентрації по висоті камери. Проте його величина така незначна, що неврахування цього явища не приводить до скільки-небудь істотної помилки. Процес вилуговування, тобто розчинення соляних поверхонь в камері, повністю відсутній і, отже, ніяких спотворень однорідності концентраційного поля, пов'язаного з масообміном в камері не є. Найбільш грубим допущенням в цій картині є допущення про циліндрову форму камери. Проте навіть значні відхилення форми камери від циліндрової, принципово не впливає на процес закладки шламів, оскільки шламова пульпа, що нагнітається в камеру, розтікається по ній в горизонтальній площині заповнюючи всі нерівності.

В процесі закладки шламової пульпи в нижню зону камери необхідно виділити наступні три основні явища:

- 1) седиментація шламу з шламової пульпи;
- 2) дифузія іонів Ca²⁺ і Mg²⁺ у надпульпову зону розсолу;
- 3) формування зони шламів, що ущільнюється.

Результатом першого є утворення в нижній частині камери зони згущування шламів і їх подальше ущільнення, а під впливом другого, над зоною згущування шламів утворюється зона розсолу, забрудненого іонами Ca і Mg. Швидкістю осідання частинок шламу, що випробовують опір, залежний від фільтру і форми частинок шламу d ,

в'язкістю і щільністю розсолу. Якщо опір R , що випробовує частинкою при його русі, віднесене до площі її перетину F представити як тиск P , то в загальному вигляді залежність тиску від перерахованих вище параметрів представиться так [2]:

$$P = f(d, u, \rho, \mu, g). \quad (1)$$

Аналіз розмірності дозволяє знайти вид функції. Оскільки величина опору R є шуканою, то критерій Ейлера

$$Eu = \frac{P}{u^2 \rho}$$

представляється як визначуваний критерій, а критерій Рейнольдса

$$Re = \frac{ud\rho}{\mu},$$

що визначає, тобто

$$Eu = f(Re). \quad (2)$$

Шлами представляють дрібнодисперсний матеріал. Розмір частинок (для простоти приймаємо форму частинок кулястими) коливається від декількох мікрон до декількох міліметрів.

Тому частина частинок в процесі седиментації випробовуватиме опір, пропорційний в'язкості, тобто знаходитиметься у області дії закону Стокса.

Значення чисел Рейнольдса в цій області знаходиться в інтервалі 10^{-4} –0,4. Інша частина частинок відчуватиме опір, залежний від сил інерції. Воно підкорятиметься залежності Алена при значеннях чисел Рейнольдса

$Re = 2$ –500. Деякі частинки в області чисел Рейнольдса $Re = 1000$ – $2 \cdot 10^5$ відчуватимуть опір пропорційне квадрату швидкості осідання частинок, тобто згідно закону Ньютона.

Як видно для всього діапазону розмірів шламу закономірність осідання частинок не залежить від зовнішніх параметрів вміщючої області за межами системи частинки - рідина. Тому умови подібності будуть виконані, якщо буде дотримана постійність критеріїв Ейлера і критерію Рейнольдса одночасно з дотриманням геометричної подібності, тобто:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d_n}{d_\mu} = Ld; \\ Eu = idem; \\ Re = idem. \end{array} \right. \quad (3)$$

При вивченні швидкості відстоювання дотримання умов подібності (3) досягалося виконанням наступної рівності:

$$d_n = d_m; q_n = q_m; \rho_n = \rho_m; \mu_n = \mu_m; F_n = F_m; R_n = R_m; u_n = u_m. \quad (4)$$

Таким чином, використовувалися реальні шлами і розсоли, а швидкість осадження шламів визначалася по стандартній методиці Дорра. Відстійник Дорра – основний апарат процесу безперервного очищення розсолу, званий освітлювачем. Треба врахувати, що очищення розсолів проводять при температурі не нижче 12°, інакше швидкість відстоювання шламу знижується. Визначення швидкості осадження здійснювалося в циліндровій трубці діаметром 30 мм, що виключає вплив краєвого ефекту на процес осідання.

Умови подібності для очікуваного дифузійного процесу переходу іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} через поверхню контакту шламової пульпи і вище розміщеного розсолу будуть дотримані, якщо будуть дотримані, згідно законів Фіка наступні умови:

$$D_n = D_m; \quad \left(\frac{\partial C}{\partial N} \right)_n = \left(\frac{\partial C}{\partial N} \right)_m, \quad (5)$$

де D – коефіцієнт дифузії; $\frac{\partial C}{\partial N}$ – градієнт концентрації дифундуючих компонентів у напрямі їх руху.

Як видно, для дотримання подібності в даному процесі ніяких обмежень не накладається на параметри вміщуючої системи.

Тому для вивчення процесу дифузії іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} з шламової пульпи в розсіл можна використовувати лабораторні циліндри, заповнені натуральними шлами і розсолами.

Розглянемо явище, пов'язане з розподілом шламу по радіусу дна камери вилуговування в процесі розтікання шламової пульпи по камері. Шламова пульпа, що вводиться в камеру, має турбулентну структуру. Чим більша інтенсивність турбулентності, тим далі відносяться потоком осідаючі частинки. Інтенсивність турбулентності залежить від продуктивності нагнітання шламової пульпи і від швидкості її розтікання, від в'язкості рідини. Згідно правилам моделювання цих явищ [3, 4] подібності буде досягнуто при дотриманні наступних умов подібності:

$$\begin{cases} \text{Re} = \frac{vd}{\gamma} \geq \text{Re}_q; \\ \frac{v}{u} = idem; \\ \frac{v^2}{\rho'qd} = idem. \end{cases} \quad (6)$$

Як лінійний розмір береться діаметр частинок шламу.

Згідно дослідженням Н.П. Куліша [5] значення $\text{Re}_q = 150$.

Оскільки значення $\text{Re}_n > \text{Re}_q$, то і значення Re_m для моделі повинне бути більше Re_q .

Третя вимога є слідством кінематичної подібності, а четверте – є умовою ваблення потоком твердих частинок.

В умовах моделі використовуються нагнітаючі колони, конструктивні розміри яких не можуть бути виконані відповідно до вимог геометричної подібності і умов (6). Це обумовлено і тим, що для моделювання використовуються натуральні шлами тобто

$\rho'_n = \rho'_m$; $d_n = d_m$; $u_n = u_m$. Проте $v_n \neq v_m$ виконати цю рівність на моделях малого масштабу неможливо. Але виходячи з шляхів подолання цього утруднення знаходиться у використанні подібних матеріалів, тобто в підборі відповідної щільності шламових частинок і в'язкості несучої рідини. В даний час ми не маємо в своєму розпорядженні подібних матеріалів, тому моделювання цього явища носило якісний характер.

Лабораторні дослідження проводилися в НІОХІМі в п'ять етапів.

На першому етапі досліджень ставилася мета визначити характер розподілу шламів по дну камери залежно від крупності зерен.

Дослідження велися на дні просторової циліндричної моделі камери діаметром 40 см та висотою 20 см зі вклеєною смугою кам'яної солі, яка мала певні нерівності і виступи.

Шламова пульпа готувалася з суміші твердих відходів з дослідного шламонакопичувача в концентрованому соляному розчині зі співвідношенням фаз Р:Т=5:1. Для попередження відстоювання шламу в пульпі перед подачею в шламоподаючу колону пульпа постійно перемішувалася в лабораторній установці (рис. 1) магнітною мішалкою. подача шламової пульпи проводилася з продуктивністю 50 м³/годину в перерахунку на натуру.

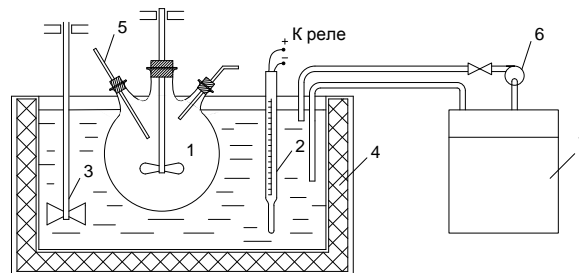


Рисунок 1 – Лабораторна установка для приготування пульпової суспензії

Для приготування пульпової суспензії в колбу (поз. 1) подавали приготовлений розчин концентрованого розсолу та навіски твердих відходів у необхідному для дослідження співвідношенні твердої та рідкої фази (досліджування велись при співвідношенні Р:Т від 5 до 20). Після перемішування до однорідної суміші (протягом 15–20 хв.) і додавання домішок досліджувану рідину зливали в мірні склянки та спостерігали процес розділення неоднорідної системи Р:Т, або виконували інші дослідження. Увесь час проведення опитів регулювали температуру в термостаті (поз. 4) та в досліджуваній колбі таким чином, щоб вона підтримувалась близько 10 °С (значення температури, яка відповідає температурі охолодження шламової суспензії при транспортуванні по підземним трубопроводам та температурі в розсільній свердловині). Значення температури регулювали завдяки контактному термометру (поз. 2), шляхом перекачки охолоджуючої рідини з ємності (поз. 7) в термостат встановленим насосом (поз. 6).

Моделювання показало, що згущена і ущільнена в нижній частині камери тверда фаза шламової пульпи має достатньо горизонтальну поверхню розділу з рідкою фазою. Було доведено, що при заливці пульпи відбувається розшарування і сортування фракцій закладного матеріалу в придонній частині камери. У місці подачі пульпи осідають частинки крупніше 0,4–0,5 мм, частинки середньої крупності (0,25–0,40 мм) розподіляються майже рівномірно по всій довжині камери. Дрібні частинки (<0,25 мм) осідають в основному в околичних частинах камери. При співвідношенні Т:Р від 1:2 до 1:5 середні кути відкладення шарів рівні 6–8°, кути відкладень крупних фракцій досягають 10–12° (для шламу кут природного укосу рівний 18°).

На другій стадії експериментів досліджувався процес ущільнення шламової суспензії в підземній камері.

Експериментальні дослідження процесу ущільнення шламової суспензії проводилися багатьма дослідниками для шламосховищ, гідрозакладки калійних копалень і камер підземного вилуговування. Встановлено, що процес тривалого ущільнення шламів калійних підприємств можна описати рівнянням:

$$M_k = 2,56 - b \cdot \left(2,56 + \frac{\rho_{рф}}{\rho_{тф}} \right) \cdot (\ln T_k - 0,4343), \quad (7)$$

де $M_k = C_{H_2O} \cdot C_{HO}$; ρ – щільність твердої і рідкої фаз шламу, т/м³; T_k – тривалість ущільнення шламу, доба.

Щільність рідкої фази шламу, що є суміш розсолу хлориду натрію і дистилерної рідини (рідкої фази шламу) при рекомендованому нами співвідношенні в шламовій суспензії Р:Т=5–6 складе 1,65 т/м³; щільність твердої фази шламу 2,65 т/м³.

На калійних підприємствах шлами представлені, зокрема, сульфатами і карбонатами кальцію; рідка фаза шламів – хлоридами лужних металів. Екстраполюючи вищенаведене рівняння на процес ущільнення шламів ВАТ "Лисичанська сода", в яких вміст в твердій фазі сухого шламу кристалічних солей (CaCO₃, CaSO₄) складає не менше 60 %, приймаємо коефіцієнт $b = 0,3$.

Нижче (таблиця 1) наводимо відомі дані [6], одержані на підставі систематичного спостереження за діючим шламосховищем. Другого Рудоуправління Солігорського комбінату, що відображають залежність кінетики ущільнення суспензії глинисто-сольового шламу, від її складу.

Досвід експлуатації шламонакопичувачей підприємств кольорової металургії також показує, що чим вище вміст глинистих компонентів в шламовій суспензії, тим повільніше протікає процес її ущільнення.

Враховуючи, що вміст н.о. в шламів, складає, за даними ВАТ "Лисичанська сода", 4±2 % мас, (для інших видів шламів, що накопичуються в "білому морі", зміст н.о. не перевищує 8 % мас), а також кристалічну структуру карбонату кальцію і коагуляцію гідроокисів магнію, кальцію і інших компонентів за допомогою поліакриламід, рекомендованого нами як флокулянта, слід чекати досить високої швидкості ущільнення шламової суспензії після її закачування в камеру підземного вилуговування.

Таблиця 1 – Залежність кінетики ущільнення суспензії глинисто-сольового шламу, від її складу

Тривалість ущільнення, діб	Глибина відбору проб, м	Склад сухої твердої фази, % мас		$M_k = \frac{C_{H_2O}}{C_{HO}}$
		Зміст сольових компонентів (CaSO ₄ , NaCl KCl, MgCl і ін.)	Зміст глинистих компонентів (н.о.)	
330	0,65	41,8	58,2	2,90
	1,40	46,7	53,3	1,36
540	0,48	72,8	27,2	1,03
	1,23	73,0	27,0	0,85

Таким чином, розраховані граничні значення щільності шламів (рис. 2), які підлягають експериментальній перевірці при закладці шламів в камери підземного вилугування.

Ці значення кореспондуються з результатами лабораторних експериментів, виконаних в Канадському науково-дослідному центрі [7].

Таблиця 2 – Результати розрахунку характеристик суспензії в залежності від тривалості ущільнення

Тривалість ущільнення, діб	M_k	Вологість, % мас	Густина суспензії, т/м ³
30	1,62	39,3	1,61
100	1,15	31,5	1,74
365	0,64	20,4	1,98

Дослідженню піддавалися шлами, включаючої 50 % меленої солі і 50 % нерозчинних матеріалів (сланцевий порошок, глина і т.д.). При початковій пористості шламу 42 % через 600–700 годин випробувань залежно від методу випробувань вона знизилася до значень 12–22 % (рис. 2).

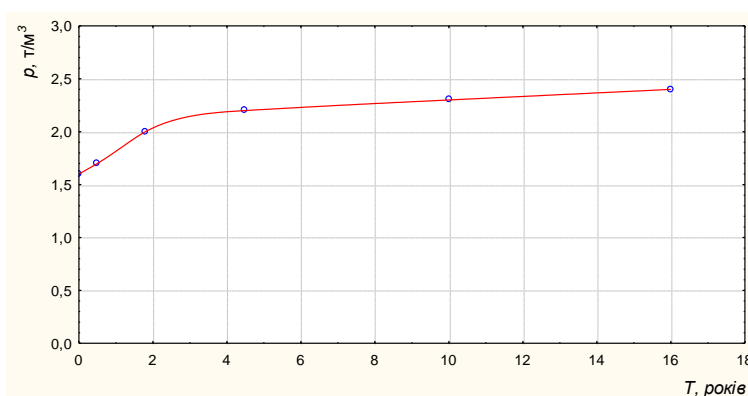


Рисунок 2 – Щільність шламової суспензії в залежності від тривалості ущільнення

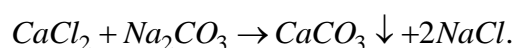
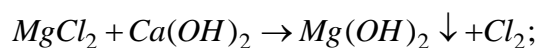
Солевідходи в основному складаються з кам'яної солі і невеликої кількості сильвініта, ангідриту і нерозчинного залишку. По гранулометричному складу солейотходи відносять до пісків. Крупна частинок варіює від 0,15–1,0 мм (солевідходи флотації) до 0,3–6,0 мм (солевідходи збагачення).

При щільності частинок 2,15–2,16 т/м³ максимальна ущільнючість при закладці, визначена по методу стандартного ущільнення, складає 1,6–1,72 т/м³ при вологості 10–12 %, тобто ступінь досягнутого ущільнення рівний 0,70–0,75.

Цей показник шахтної гідралічної закладки в цілому відповідає значенням, одержаних нами розрахунковим шляхом і прийнятих з подальших розрахунках.

На третьому етапі визначався вплив дифузії на чистоту розсолу.

Сирі розсоли, які отримують з розсільних свердловин, як правило потребують вапняно-содового очищення від солей кальцію і магнію відповідно реакціям [8]:



Основними компонентами шламів для поховання є також шлами дистилерної рідини, котрі складають 98–99 % твердої фази шламу у досліджуваному відпрацьованому шламонакопичувачі. Також присутнє деяка кількість полуторних гідроокисей силікатів та ін.

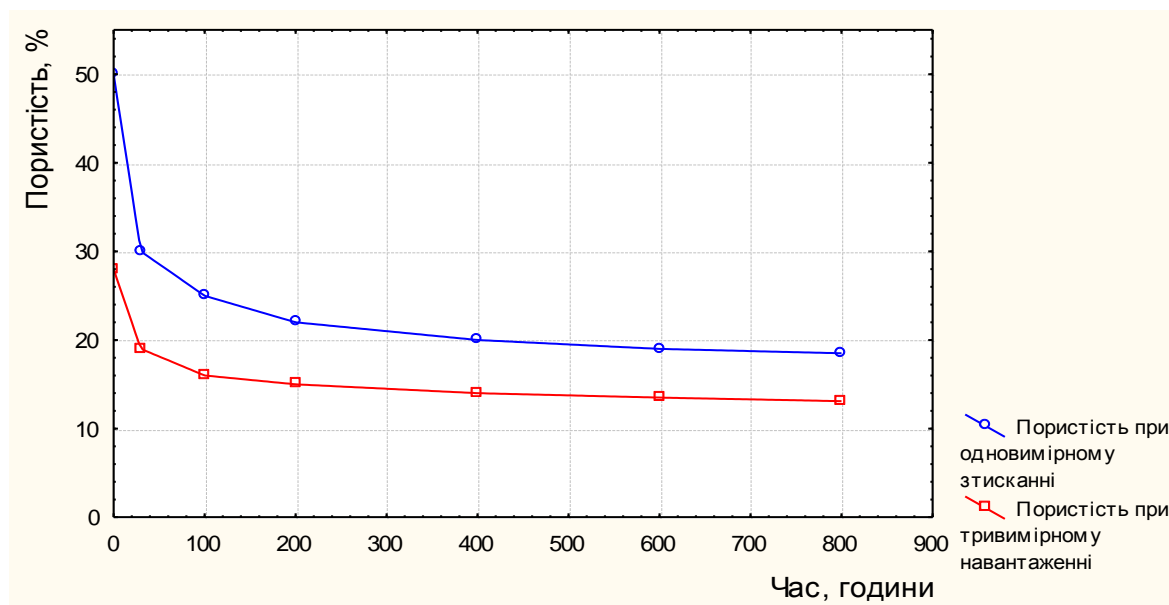


Рисунок 3 – Лабораторні дослідження пористості при ущільненні шламів

Для заповнення необхідного об'єму підземних порожнин твердою фазою до вільного об'єму ущільненого шламу (приблизно 0,5) необхідно багато часу, який може сягати декількох років.

За цей час іони кальцію і магнію будуть дифундувати з зони закладки шламу у розсіл, який знаходиться вище цієї зони, створюючи зону підвищеного вмісту цих компонентів в розсолі. Для оцінки впливу дифузійного механізму забруднення кальцієм і магнієм розсолу у відповідності до умов подібності був поставлений наступний експеримент. В п'яти літрових циліндрах був налитий хлорнатрієвий розсіл і потім в придонну частину введена шламова пульпа, приготовлена з шламів з співвідношенням Р:Т=5:1. Після цього через певні інтервали часу над зоною ущільнення відбирали проби розсолу та визначали вміст в них іонів кальцію та магнію. Результати досліджень представлені на графіку (рис. 4).

З графіку видно, що зменшення вмісту кальцію і магнію в розсолі за першу добу носить седиментаційний характер, а носіями досліджуваних компонентів є тверді нерозчинні частинки.

Після декількох діб (5–7 діб) вміст кальцію і магнію знов збільшується і носить дифузійний характер. К кінцю 30 доби вміст кальцію в розсолі збільшується від 0,019 до 0,06. Таке збільшення вмісту кальцію і магнію можна вважати допустимим, а зону з перевищенням вмісту цих компонентів вважати відсутньою у зв'язку з тим, що вона дуже незначна і майже не впливає на кондицію розсолу.

На четвертій стадії експериментів вивчалися різні варіанти закачування шламу і відбору розсолу, зокрема стосовно наших умов значного рознесення точок подачі шламу розсолотвору.

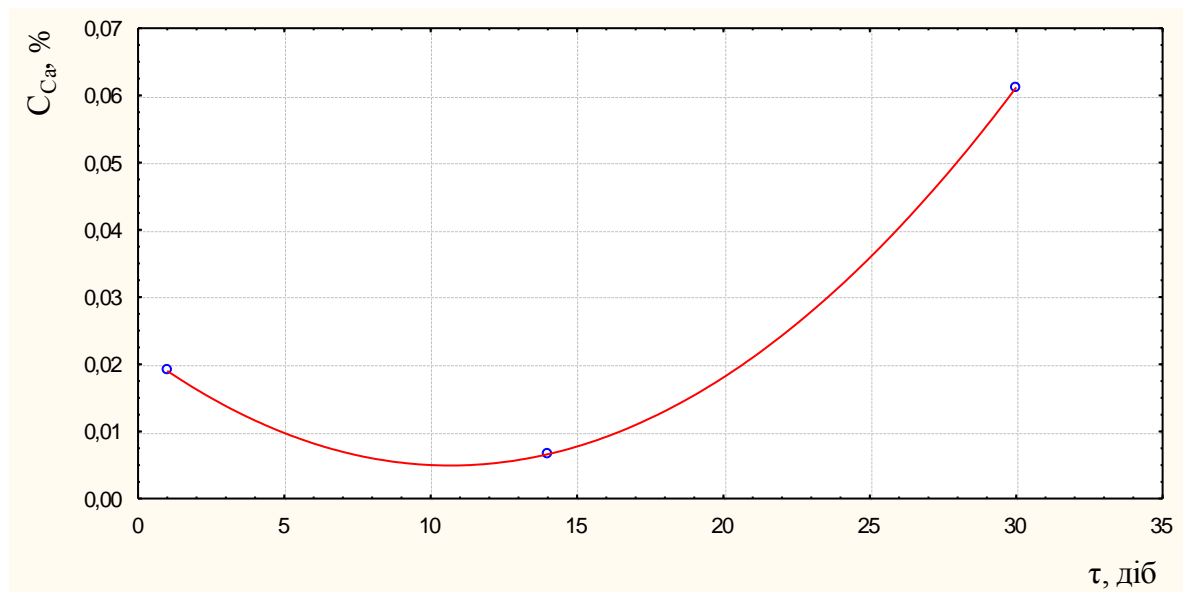


Рисунок 4 – Графік залежності концентрації Ca⁺ в розсолі від часу

Для дослідів використовувалися кювети розмірами 300x120x120 і 240x170x120 з вклеєною вертикальною пластиною солі з різними розташуваннями трубок, що імітують колони труб.

Для визначення концентрації розсолу і його каламутності за об'ємом моделі були змонтовані системи пробовідбірників. Формоутворення камер фіксувалося відеомагнітофоном, ступінь каламутності визначався за допомогою нефелометра ЛМФ-69.

Для спостереження за траєкторією окремих частинок в камері застосовувалися фарбувальні і флюоресцируючі мітки.

Як шлам використовувалися частинки розміром не більше 0,2 мм (просівалися через сито 0,2 мм), при цьому шламова суспензія готувалася на розсолах різних концентрацій.

На п'ятому етапі велись розрахунки за математичною моделлю.

Результати лабораторних досліджень показали наступне:

1. Динаміка осадкоутворення залежить від розташування точки шламоподачі по відношенню до дна камери і ступеня насичення розсолу: при розташуванні точки подачі високо над дном камери ($h_2 \approx 1/3 H_{\text{зар}}$, h_2 – перевищення над дном), струмінь шламової суспензії ($\rho > \rho_p$) опускається, зберігаючи свої контури і створює у дна камери майже горизонтальний шар осаду. Сприятливі умови осадкоутворення зберігаються при подачі шламового розчину, приготованого на насиченому розсолі, у дна камери: в цьому випадку струмінь шламу реверсує і що виходить з освіченого каналу в осаді шлам не змучує розсіл в камері, а розтікається поблизу поверхні осаду. У міру руху розчину вгору відбувається його освітлювання. Такий режим шламоподачі достатньо зручний для камер, невеликих по висоті розмірів, проте, вимагає безперервного процесу подачі шламу і підйому колони при зупинці. Шламова суспензія, приготована на насиченому розсолі ($\rho < \rho_p$), обумовлює реверсування струменя поблизу точки подачі, її руйнування і як наслідок - змучування розсолу майже за всім обсягом камери.

2. Зміна співвідношення Т:Р в пульпі в межах від 1:3 до 1:10 істотно не змінює картину осадкоутворення в камері.

3. Прилипання і осадження дрібнодисперсного шламу відбувається на поверхнях, що розчиняються, при кутах нахилу до 70° до горизонту.

4. При поєднанні розсолдобичу із закладкою шламу в одиночні камери доцільно використовувати метод МЗВ з тим, що максимально можливим розноситься рівнів розсолзабору і шламоподачі. При ступені насичення розчинника до 0,90–0,92 геометричні параметри камери змінилися тільки в активній зоні (поблизу стелі камери) на 1,0–1,6 м, нижче точки водоподачі конфігурація вироблення практично не змінилася.

5. Експерименти показали, що найвигідніше для закладки шламу використовувати систему камер, що збилися, оскільки зникають складнощі процесів властиві одиначній камері. Рекомендується закладку шламу проводити постійно в одну камеру, а з іншої витягувати освітлений розсіл.

6. У міру осідання шламу відбувається його ущільнення, ступінь ущільнення залежить від гранулометричного складу шламу, періоду ущільнення і тиску стовпа рідини.

Література

1. Ткач Г.А., Шапорев В.П., Титов В.М. Производство соды по малоотходной технологии.– Харьков: ХГПУ, 1998.– 429 с.
2. Циборовский Я. Процессы химической технологии. Гос. И – т изд. П. 1958 г.
3. Кнороз В.С. Безнапорный гидротранспорт и его расчет, Изв. ВНИИГ, т. 44, 1951 г.
4. Дементьев М.А. Общие уравнения и динамическое подобие взвесенесущих потоков, Изв. ВНИИГ, т. 78, 1963 г.
5. Кулеш Н.П. К вопросу о расчете длины отстойников, Тр. ЛПИ, Гидротехника № 208, Госэнергоиздат, 1960 г.
6. Девидзон Б., Дюссо Б., Демере Р. Размещение получаемых от Соловей-производства твердых отходов в камерах подземного выщелачивания. Материалы рабочей встречи SMRI, El Paso, 5–8 октября 1997.
7. Вязов В.В., Авилов В.Н. Складирование глинистых шламов калийного производства. Тр. ВНИИГ, вып. 59. Л., 1972.
8. Фурман А.А. Приготовление и очистка рассола. 1966 г.
9. Бобко П.С. и др. Строительство скважин подземного выщелачивания солей. Обзор. информ. НИИТЭХИМ, М., 1976.

УДК 504.064.4

Шестопалов А.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАКАЧКИ ШЛАМОВ В ОТРАБОТАННЫЕ СОЛЯНЫЕ СКВАЖИНЫ НА МАЛОМАСШТАБНЫХ МОДЕЛЯХ

Описано условие подобию процесса закачки шламов в отработанные соляные скважины. Приведены результаты лабораторных исследований на маломасштабных моделях. Представлены данные уплотнения осадка в подземных пустотах. Исследован риск загрязнения рассола ионами кальция и магния. Проанализированы условия захоронения отходов содового производства в отработанных камерах выщелачивания.