

ТЕРМОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ИНЖЕКЦИИ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА NaNO_3 – NaOH В ПЕСЧАНИКИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 70°C

А.В. Кирюхин¹, Е.П. Каймин², Е.В. Захарова²

¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Пийпа-9, П-Камчатский, Россия 683006

²Институт физической химии и электрохимии РАН, Ленинский пр.-31, Москва, Россия, 119991

e-mail: avk2@kscnet.ru

АННОТАЦИЯ

Лабораторный эксперимент по закачке щелочного раствора в образец песчаников при температуре 70°C воспроизведен с использованием вычислительной программы TOUGHREACT V1.0. Выполнено сравнение результатов моделирования с наблюдаемыми в процессе эксперимента изменениями минеральных фаз и выходными концентрациями раствора. На модели воспроизведено образование Na -сметита и каолинита, растворение кварца, микроклина, хлорита и мусковита, наблюдаемые в эксперименте. При моделировании показана также возможность генерации даусонита, который сопоставляется с наблюдаемыми в эксперименте карбонатами натрия. Получена качественная сходимость модели с наблюдаемыми в эксперименте выходными концентрациями раствора.

ВВЕДЕНИЕ

Подземное захоронение жидких радиоактивных отходов проводится на радиохимических предприятиях России в течение последних 40 лет и рассматривается как надежный метод изоляции таких отходов от экосферы. В процессе закачки жидких радиоактивных отходов в подземные резервуары пластового типа (Сибирский Химический Комбинат (СХК), г. Северск, Горно-Химический Комбинат, (ГХК) Железногорск), происходят химические реакции между исходными поровыми флюидами, закачиваемыми растворами и горными породами. Образуются новые минеральные фазы, растворяются исходные минералы, в результате радиогенного тепловыделения повышается температура (Рыбальченко и др., 1994, А.А. Зубков и др., 2002). Для моделирования указанных выше процессов в данной работе используется вычислительная программа TOUGHREACT V1.0, способная воспроизводить термогидродинамические-химические процессы, включая неизоэнтальпический транспорт многофазных многокомпонентных флюидов с учетом кинетики химического взаимодействия вода-порода (Т. Ху et al, 2005). В качестве исходных данных для моделирования использованы результаты лабораторного эксперимента по инъекции NaNO_3 – NaOH раствора при температуре 70°C в образец песчаников, отобранный с полигона

захоронения жидких радиоактивных отходов СХК.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный образец представляет собой кварц-полевошпатовый песчаник. Полевые шпаты представлены в основном K -полевым шпатом (Kfs) и альбитом (Ab). В минеральном составе обнаружен также каолинит (Kaol), монтмориллонит (Mont), слюда и хлорит. Монтмориллонит формирует крупные агрегаты вокруг других минералов. Начальное состояние образца характеризуется некоторыми вторичными изменениями: полевые шпаты, слюда и хлорит частично замещены монтмориллонитом, в то время как мусковит – каолинитом.

В процессе проведения лабораторного эксперимента (Е.П. Каймин и др., 2004) образец был помещен в термоизолированный цилиндр диаметром 15 мм и длиной 120 мм. В образец осуществлялась инъекция щелочного раствора при давлении 3 МПа и температуре 70°C . Щелочной раствор был приготовлен из следующих компонент (в г/л): NaNO_3 —44.3, Na_2CO_3 —2.08, Al —0.83, NaOH —8.9. Проведено две закачки продолжительностью 79 сут и 42 сут соответственно, с массовым потоком 2.50×10^{-5} кг/с m^2 . Во время эксперимента (на 9, 16, 23, 30, 32, 58, и 79 сутки) отбирались пробы на выходе из колонки на химический анализ (Na , Al , Si , Ca , Mg , K , и Sr). После проведения эксперимента выполнен микронзондовый анализ образца с

использованием приставки Link INCA ENERGY 200 к электронному микроскопу CamScan MV-2300 (рис. 1). Метод микроанализа не позволяет определять структуру минералов, поэтому все выводы о принадлежности минерала к той или иной минеральной группе делали на основе минерального состава. В результате обнаружено следующее: (1) биотит, хлорит и полевые шпаты замещаются Na-смектитами, (2) мусковит замещается каолинитом, (3)

образование Na-смектитов идет более интенсивно, чем каолинита, (4) сидерит изменяется незначительно, (5) происходит образование магнетита, (6) происходит образование карбонатов натрия, особенно в зоне инъекции, (7) увеличение продолжительности эксперимента не приводит к изменению продуктов минеральных преобразований, но граница таких преобразований смещается к фронтальной зоне.

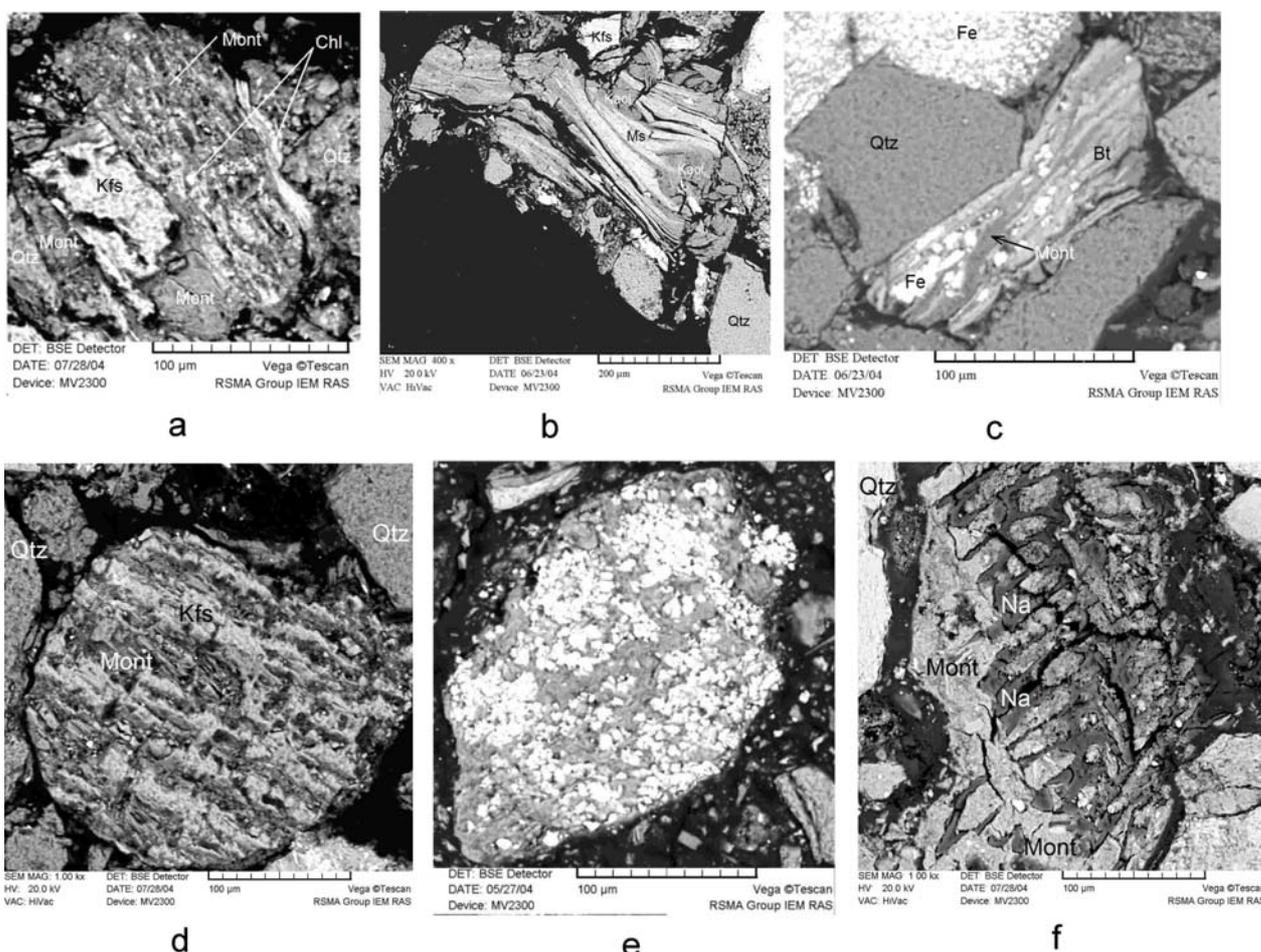


Рис. 1 Результаты микрозондового исследования образца СХК (данные ИФХ РАН) после проведения лабораторного эксперимента: (а) замещение хлорита (Chl) монтмориллонитом (Mont); (б) замещение мусковита (Ms) каолинитом (Kaol); (с) замещение биотита (Bt) монтмориллонитом (Mont); (д) замещение К-полевого шпата (Kfs) монтмориллонитом (Mont); (е) зерна магнетита в глинистых минералах; (ф) карбонаты натрия (Na) в виде вкраплений в монтмориллоните (Mont). Черным цветом показана полимерная матрица.



Рис. 2 Схематизация эксперимента и вычислительная сетка, используемая для численного моделирования закачки щелочного раствора $\text{NaNO}_3\text{-NaOH}$ в образец песчаной породы. B1-элемент, в который осуществляется инъекция щелочного раствора, D1 – элемент выхода раствора из образца.

ЗАДАНИЕ МОДЕЛИ

В качестве исходной геохимической системы использованы кварц (50% об), микроклин (10%), альбит (5%), Na-смектит (10%), каолинит (10%), хлорит (3%), мусковит (12%), кальцит (1%) и карбонаты натрия (натрит, трона, даусонит). Температура и давления заданы в соответствии с экспериментальными данными, пористость 0.2. Вычислительная сетка, использованная при моделировании, показана на рис. 2. Калибровка модели для достижения сходимости модельных и опытных данных осуществлялась варьированием произведения кинетических констант и удельной поверхности минеральных фаз (Kiryukhin A. Et al, 2004, Кирюхин А.В. и др., 2005). Результаты моделирования в виде текущих значений долей минеральных фаз и концентраций в элементах модели выводились на печать в моменты времени, соответствующие отбору проб на химический анализ на выходе из образца (9, 16, 23, 30, 32, 58 и 79 сут).

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Возможность образования новых минеральных фаз и растворения исходных при моделировании была скоординирована с результатами лабораторного эксперимента (см. выше). В частности: К-полевому шпату, альбиту, хлориту и мусковиту было запрещено образовывать вторичные минеральные фазы, а Na-смектиту (монтмориллониту) и каолиниту на модели было запрещено растворяться (Табл.1). Для улучшения сходимости по выходным концентрациям при моделировании учитывалась также возможность катионного обмена (Na, K, Ca, Mg, H). В связи с необходимостью генерации на модели карбонатов натрия, наблюдаемых в эксперименте, была выполнена оценка чувствительности модели к исходным термодинамическим данным по натриту Na_2CO_3 и троне $\text{Na}_3\text{CO}_3 \cdot \text{HCO}_3\text{2H}_2\text{O}$, выявлено, что генерация упомянутых выше карбонатов натрия возможна при уменьшении $\log K$ на 4-6 единиц, что превышает погрешность определения их термодинамических характеристик. Последующее моделирование показало, что наиболее вероятным кандидатом на роль наблюдаемых в эксперименте карбонатов натрия является даусонит $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$. Генерация этого вторичного минерала происходит с поглощением Al из инжектируемого раствора, что также

соответствует наблюдаемому отсутствию Al в выходных концентрациях. На рис. 3-6 показаны результаты моделирования в сопоставлении с экспериментальными данными. Модель показывает образование вторичных минеральных фаз наблюдаемых в эксперименте: Na-смектитов и каолинита, растворение кварца, микроклина, хлорита и мусковита. Модель генерирует даусонит (рис.3), что можно сопоставить с наблюдаемыми в эксперименте карбонатами натрия, более точная диагностика которых пока не выполнена. Суммарный относительный объем образованных в колонке в процессе эксперимента вторичных минералов оценивается по результатам моделирования в диапазоне 0.1-0.8%. После 58 сут эксперимента генерация даусонита прекращается (рис.4). Сходимость модельных и выходных концентраций раствора (Na, K, Ca, Mg, Al, Si и pH) имеет качественный характер (рис. 5-6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

(1) Лабораторный эксперимент по инъекции щелочного раствора при температуре 70°C в образец песчаников с полигона глубинного захоронения радиоактивных отходов СХК воспроизведен с использованием вычислительной программы TOUGHREACT V1.0. Результаты моделирования сравнились с экспериментом (изменения в минеральной фазе и выходные концентрации раствора).

(2) Сходимость модели и эксперимента получена по следующим минеральным фазам: образование вторичных Na-смектитов и каолинита; растворение кварца, микроклина, хлорита и мусковита. Модель генерирует даусонит, что можно сопоставить с наблюдаемыми в эксперименте карбонатами натрия, более точная диагностика которых пока не выполнена. Сходимость модельных и выходных концентраций раствора (Na, K, Ca, Mg, Al, Si и pH) имеет качественный характер.

Уточнение модели и ее калибровка продолжается.

Авторы выражают признательность Т. Xu, N. Spycher и J. Apps (Lawrence Berkeley National Laboratory) за ценные замечания и предложения, Б.Н. Рыженко и О.А. Лиманцевой (ГеоХИ РАН) за термодинамические расчеты, А.А. Зубкову (СХК) за помощь в работе и консультации, А.А. Графчикову (ИЭМ РАН), предоставившему результаты микрозондового анализа. Работа выполнена при поддержке проекта ДВО РАН 06-1-ОНЗ-109, проектов РФФИ 06-05-64688-а и 04-03-32238.

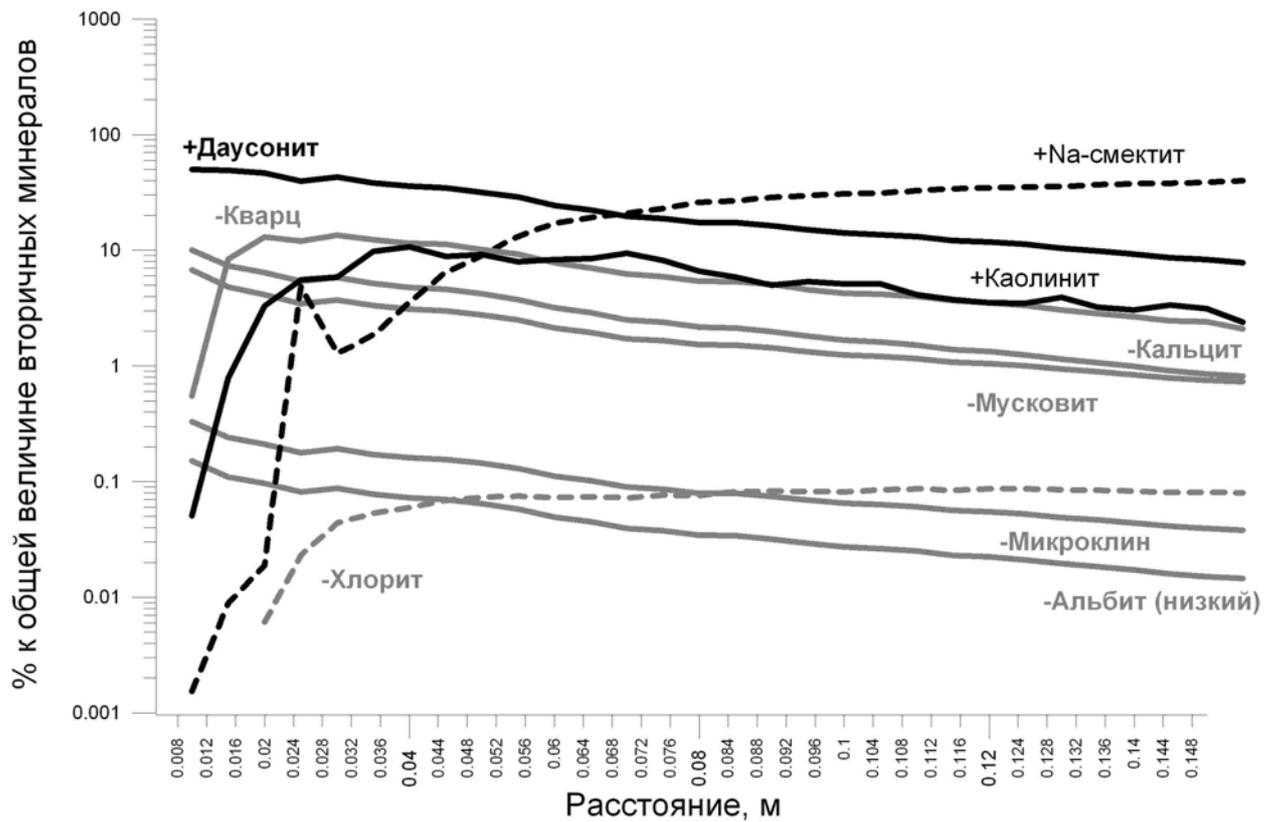


Рис. 3 Результаты моделирования, вариант #15: распределение изменения долей минеральных фаз вдоль колонки образца (см. рис. 2) через 79 сут после начала инъекции щелочного раствора. Изменения долей минеральных фаз нормированы по суммарной величине вторичных минералов и представлены в логарифмической шкале, новообразующиеся минералы отмечены знаком (+), растворяющиеся исходные минералы отмечены знаком (-).

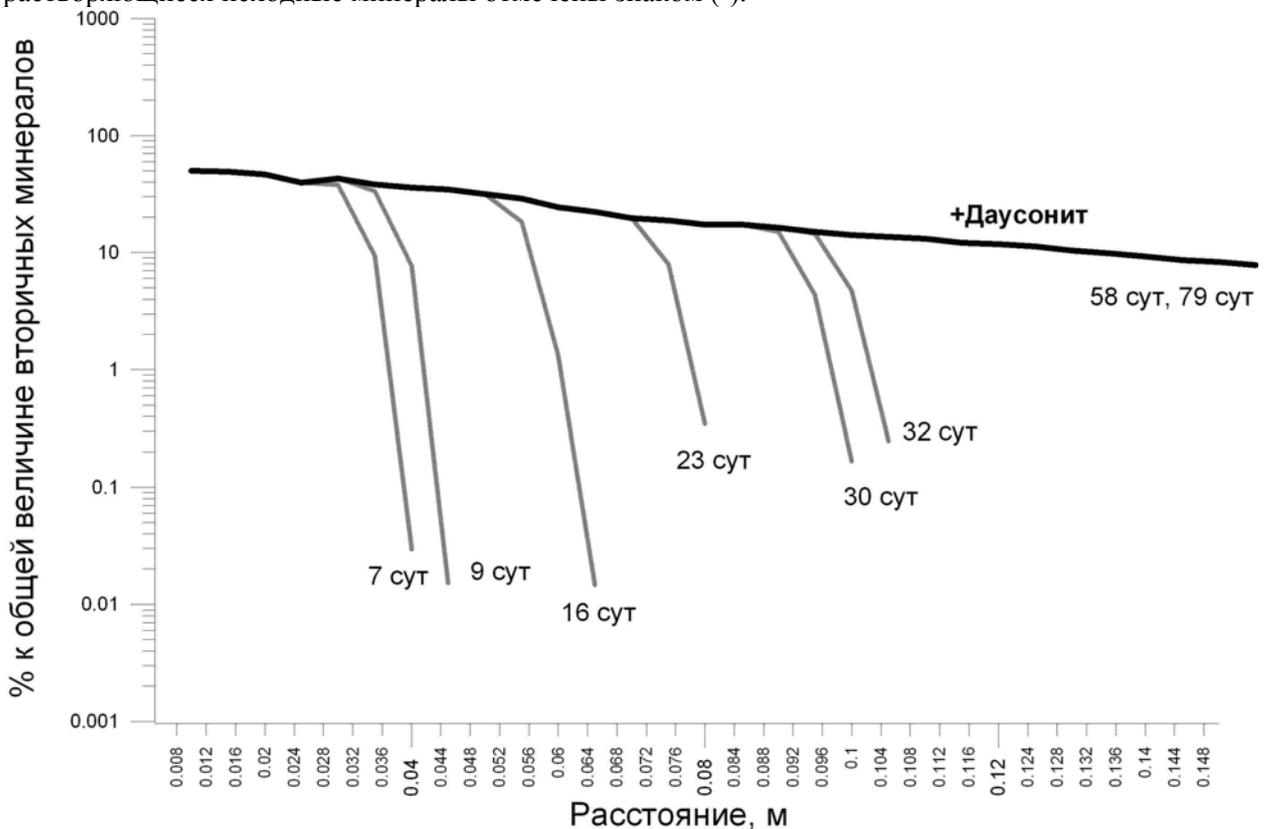


Рис. 4 Результаты моделирования, вариант #15: распределение изменения даусонита вдоль колонки образца на разные моменты времени после начала инъекции щелочного раствора.

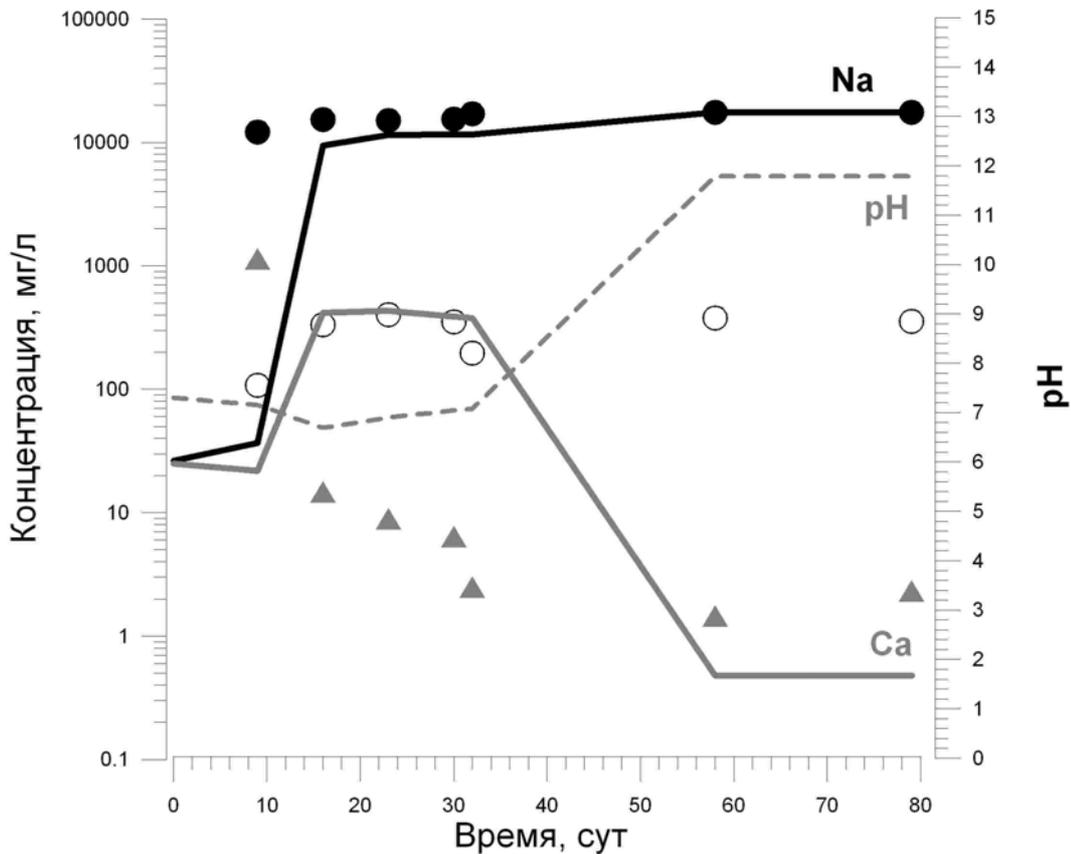


Рис. 5. Сравнение выходных концентраций раствора по результатам моделирования (линии, вариант #15) и эксперимента (pH – незакрашенные кружки, Na – закрашенные кружки, Ca—треугольники).

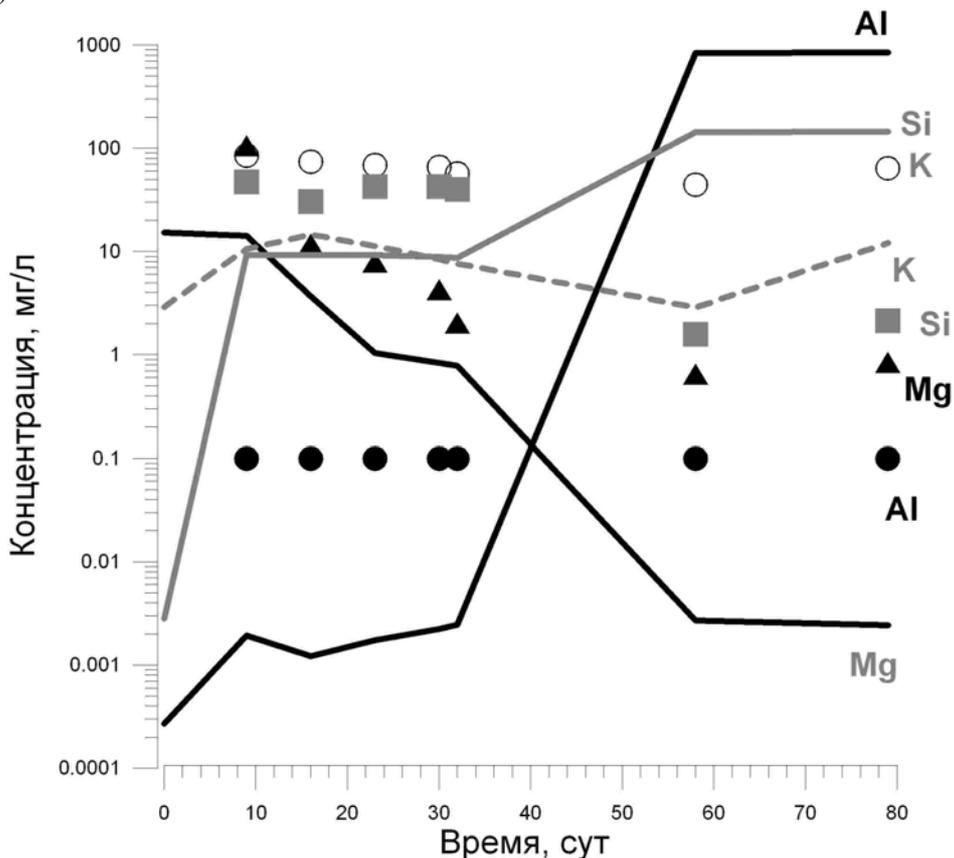


Рис. 6. Сравнение выходных концентраций раствора по результатам моделирования (линии, вариант #15) и эксперимента (K- незакрашенные кружки, Mg - треугольники, Al –закрашенные кружки, Si – треугольники).

Табл. 1. Параметры химического взаимодействия минеральных фаз: E_a – энергия активации, кДж/моль, kS - произведение k , кинетической константы растворения/образования минеральной фазы при 25 °С, моль/м·м² и S , удельной поверхности, м²/м³. kS используется как параметр калибровки модели.

Минеральная фаза	E_a , kJ/mol	Растворение kS mol/s m ³	Образование kS mol/s m ³
Кварц	75.00	1.0e-8	1.0e-8
Микроклин	67.83	1.0e-9	0.0
Na-сметтит	58.62	0.0	1.0e-2
Каолинит	62.76	0.0	1.0e-2
Альбит (низк.)	67.83	1.0e-9	0.0
Хлорит	58.62	1.0e-9	0.0
Мусковит	75.0	1.0e-9	0.0
Карбонаты натрия: Натрит Na ₂ CO ₃	62.76	0.0	1.0e-2
Трона Na ₃ CO ₃ HCO ₃ 2H ₂ O	62.76	0.0	1.0e-2
Даусонит NaAlCO ₃ (OH) ₂	62.76	0.0	1.0e-2

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- А.А. Зубков, О.В. Макарова, В.В. Данилов, Е.В. Захарова, Е.П. Каймин, К.А. Меняйло, А.И. Рыбальченко Техногенные геохимические процессы в песчаных пластах-коллекторах при захоронении жидких радиоактивных отходов // *Геоэкология, Инженерная Геология, Гидрогеология, Геокриология*, 2002, №2, с.133-144.
- Е.П. Каймин, Е.В. Захарова, Л.И. Константинова, А.А. Графчиков, Л.Я. Аранович, В.М. Шмонов Изучение взаимодействия щелочных радиоактивных отходов с песчаными породами // *Геоэкология, Инженерная Геология, Гидрогеология, Геокриология*, 2004, №5, с.427-432.
- А.В. Кирюхин, М.Ю. Пузанков, И.Б. Словцов, С.Б. Бортникова, С.В. Москалева, М.Е. Зеленский, А.Ю. Поляков Термогидродинамическое-химическое моделирование процессов вторичного минералообразования в продуктивных зонах геотермальных месторождений, *Вулканология и сейсмология*, №5, 27-41, 2006.
- Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П. и др. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. М., ИздАТ, 1994, 256 с.
- Grafchikov A.A., Aranovich L.Ya., Shmonov V.M., Zakirov I.V., Kaymin E.P., Zakharova E.V. Experimental simulation of sandstone interaction with Na-bearing alkaline solution in a flow regime// *Geochemistry International*, v.42, №6, p.545-560, 2004.
- Kiryukhin, A.V. T. Xu, K. Pruess, J. Apps, and I. Slovtsov, Thermal-hydrodynamic-chemical (THC) modeling based on geothermal field data. *Geothermics*, 33(3), 349–381, 2004.
- Xu, T., Sonnenthal E., Spycher N. TOUGHREACT User's Guide: A Simulation Program for Nonisothermal Multiphase Reactive Geochemical Transport in Variably Saturated Geologic Media \ LBNL-55460, 2005, 192 p.