

Andrzej KRASIŃSKI, Patrycja WIERZBA

e-mail: a.krasinski@ichip.pw.edu.pl

Katedra Inżynierii Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Badania usuwania zanieczyszczeń olejowych z wody po procesie szczelinowania

Wstęp

Eksploatacja łupków w celu pozyskiwania gazu bogatego w metan związana jest z procesem szczelinowania. Etap ten budzi największy niepokój społeczny ze względu na potencjalne ryzyko niszczenia integralności formacji geologicznych i penetrację wód pomiędzy nimi. W szczególności dotyczy to wody używanej do procesu szczelinowania, podczas którego jest ona włączana do odwiertów pod bardzo wysokim ciśnieniem w celu kruszenia łupków i uwolnienia uwięzionego w nich gazu.

Wysoka skuteczność szczelinowania i związane z tym efektywne wykorzystanie złóż gazu osiągnięte jest dzięki odpowiedniej technologii odwiertów, ale także stosowanemu dodatkowi do wody. Są to m.in. substancje chemiczne ułatwiające rozpuszczanie skał i ich pękanie, duże sferyczne cząstki stałe (tzw. propanty), które utrzymują pęknięcia otwarte i umożliwiają wymywanie zawartości, substancje poprawiające smarność zapewniające mobilność propantów i odłamków skalnych i inne. Skład wody jest pilnie strzeżoną tajemnicą koncernów oferujących technologię ich wydobycia. Aby był on stały zarówno wodę świeżą, jak i odzyskiwaną, należy odpowiednio oczyszczać, a następnie do tak przygotowanej dodawać określone ilości poszczególnych składników. Z ekonomicznego punktu widzenia bardzo istotne jest więc zamknięcie obiegu wody szczelinującej, która po oddzieleniu od wydobywanych składników i zanieczyszczeń mogłaby zostać ponownie użyta. W szczególności wraz z gazem wynoszone mogą być zanieczyszczenia ropopochodne, które należy wydzielić także ze względu na ochronę dalszych urządzeń w instalacji oczyszczania wody. Temu zagadnieniu poświęcona jest prezentowana praca, stanowiąca jeden z etapów badań realizowanych w ramach projektu *Blue Gas – Polski Gaz Łupkowy* finansowanego przez *Narodowe Centrum Badań i Rozwoju*.

Rozdzielanie zdyspergowanych układów ciecz-ciecz można realizować wykorzystując różnorodne efekty i aparaty [Kraśński, 2010]. Osiągnięcie wysokiej efektywności separacji dla układów tworzących stabilne emulsje jest możliwe po wcześniejszej koalescencji drobnych kropeł do rozmiarów pozwalających na skuteczną sedymentację/flotację i następne rozwarstwienie. Struktury koalescencyjne stanowią złoża porowate będące odpowiednio upakowanymi włóknami o różnej morfologii i porowatości zmieniającymi się w kierunku przepływu. Do rozdzielania dyspersji typu olej w wodzie (O/W) z powodzeniem stosowane są włókna polimerowe [Secerov-Sokolovic i in., 2004; Kraśński, 2014]. W procesach, w których dopuszczalny jest dodatek związków chemicznych, stosowane są deemulgatory [Komorowicz i in., 2007], które pozwalają na destabilizację emulsji poprzez zmniejszenie oddziaływań pomiędzy drobnymi kropelkami i umożliwiają ich łączenie. Dozowane do zbiorników wymagają jednak dość dużych czasów zatrzymania, aby osiągnąć zamierzony efekt.

W prezentowanych badaniach zastosowano komercyjnie oferowany element koalescencyjny w zbiorniku zaprojektowanym we własnym zakresie i wykonanym przez firmę *PolymemTech*. W celu zwiększenia efektywności separacji oleju, przed wlotem do koalescera do przepływającej emulsji dozowano deemulgator, dobrany na podstawie badań laboratoryjnych.

Charakterystyka układu badawczego

Przedmiotem badań jest fragment instalacji oczyszczania wstępnego, której zadaniem jest usunięcie z wody cząstek stałych i zanieczyszczeń olejowych (Rys. 1). Układ ten zawiera urządzenia pozwalające na usuwanie cząstek stałych na trzech stopniach, do których należy filtr szczelinowy (FS), hydrocyklon (H1) i filtr workowy (FW). Do usuwania zanieczyszczeń olejowych przewidziano dwa aparaty: hydrocyklon (H2), który jest w stanie oddzielić niezdypergowane rzuty olejowe oraz duże krople, odciążając tym samym drugi stopień separacji, którym jest aparat koalescencyjny wyposażony w komercyjnie dostępny element świecowy firmy *Pall*.

Badania skupiają się na usuwaniu zdyspergowanego oleju z wody. Wcześniejsze badania pokazały, że efektywną separację może zapewnić wysokosprawny aparat koalescencyjny. Jednakże w przypadku bardzo stabilnych emulsji jego skuteczność może być niewystarczająca i wymagać dodatku deemulgatora. W typowych zastosowaniach związek ten jest dozowany do zbiornika, gdzie po odpowiednio długim czasie emulsja ulega rozwarstwieniu. W prezentowanym rozwiązaniu układ separacyjny jest przepływowy z niskim zatrzymaniem (mała kubatura aparatu). Połączenie chemicznego wspomaganie z zastosowaniem koalescera pozwalała na intensyfikację procesu łączenia się kropeł oleju.

Cieczami testowymi stosowanymi w badaniach laboratoryjnych i eksperymentach w instalacji pilotażowej była woda wodociągowa oraz olej *V-Oil 1404* firmy *Shell*. Napięcie międzyfazowe w układzie woda-olej zmierzone metodą płytkową wynosiło $31,0 \pm 0,1$ mN/m.

Deemulgatory

W badaniach wykorzystano dwa komercyjnie dostępne deemulgatory, przeznaczone do odolejania wody. Ich skróconą specyfikację przedstawiono w tab. 1.

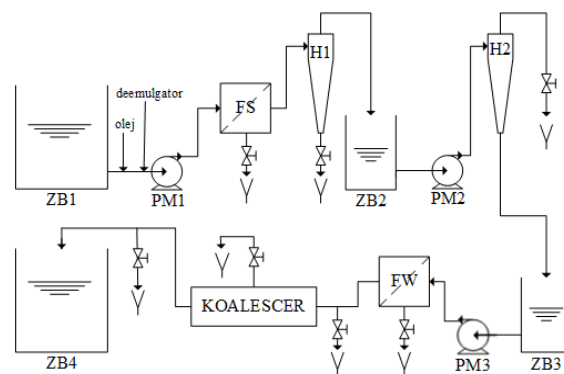
Tab. 1. Charakterystyka deemulgatorów zastosowanych w badaniach

Nazwa handlowa	Zakres stosowanych stężeń (zalecane stężenie)	Rozpuszczalność w fazie
<i>GSDS2</i>	0÷1% (< 0,1%)	wodnej
<i>Pachem-D-701</i>	0÷0,025% (0,015%)	olejowej

W pierwszej części eksperymentów skuteczność deemulgatorów zwerfikowano w badaniach laboratoryjnych stosując różne stężenia. Zbadano również postęp procesu separacji w czasie po dodaniu deemulgatora do emulsji O/W.

Instalacja pilotażowa

Badania odolejania wody przeprowadzono w instalacji pilotażowej o przepustowości $1 \text{ m}^3/\text{h}$. Układ oczyszczania wstępnego stanowi część instalacji, zawierającą kilka szeregowo połączonych aparatów, pomp, zbiorników pośrednich, zaworów regulacyjnych, miejsc poboru próbek oraz urządzeń kontrolno-pomiarowych (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat blokowy instalacji oczyszczania wstępnego: ZBi – zbiorniki, PMi – pompy, FS – filtr szczelinowy, FW – filtr workowy, Hi – hydrocyklony

Zasadniczym elementem instalacji odolejania wody, nad działaniem którego skoncentrowano badania był separator koalescencyjny. Zbiornik wykonany został z rury kwasoodpornej DN 150 o długości części cylindrycznej 1350 cm, zamknięty dennicami toroidalnymi połączonymi z korpusem kołnierzami typu *tri-clamp*. Górny króciec wylotowy o średnicy DN 80 połączony był ze szklanym elementem pozwalającym na utrzymywanie powierzchni międzyfazowej na stałym poziomie.

Wewnątrz znajdował się element koalescencyjny firmy *Pall* o średnicy zewnętrznej 95 mm i długości 1016 mm.

Metody analityczne

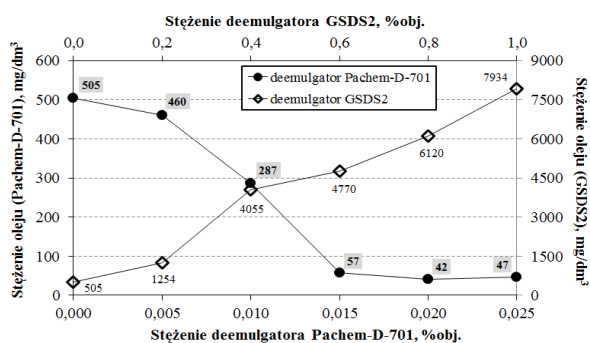
Efektywność procesu rozdzielania emulsji O/W określono metodą spektrofotometrii w podczerwieni po ekstrakcji substancji olejowych czterochloroetylenem zgodnie z normą [PN-82/C.04565.01] Ponadto w badaniach prowadzonych w instalacji pilotażowej oznaczano mętność wody. Wynik ten jest pośredni i mało dokładny, za to pomiar jest szybki, co pozwalało na natychmiastową zmianę parametrów operacyjnych w przypadku niskiej skuteczności rozdzielania.

Wyniki i dyskusja

Pierwsza część badań obejmowała eksperymenty w skali laboratoryjnej i dotyczyła sprawdzenia skuteczności działania wybranych deemulgatorów oraz ustalenia ich najkorzystniejszych stężeń. Właściwe badania separacji zemulgowanego oleju z wody przeprowadzono w sekcji wstępnego oczyszczania instalacji pilotażowej.

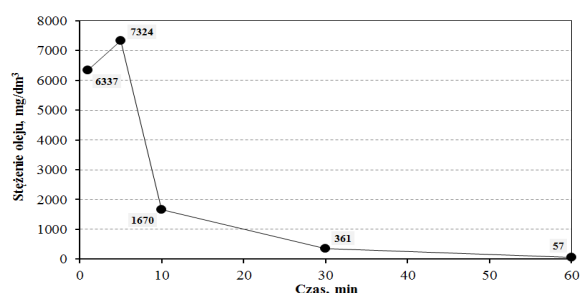
Badania laboratoryjne skuteczności deemulgatorów

Badania prowadzono w zlewkach, w których umieszczano 200 ml wody zanieczyszczonej zemulgowanym olejem (ok. 0,5% obj. oleju). Dodawano odmierzoną ilość deemulgatora i mieszało mieszadłem magnetycznym przez określony czas, po czym przenoszono do rozdzielacza i po czasie 5 minut, który na podstawie wzrokowej obserwacji uznano za czas wystarczający do rozdzielania faz, pobierano próbkę wody do analizy FTIR. Wyniki dla dwóch badanych deemulgatorów przedstawiono na rys. 2 i 3.



Rys. 2. Wpływ stężenia deemulgatorów na skuteczność separacji oleju (po 60 min)

Na podstawie rys. 2 można wnioskować, że składniki deemulgatora *GSDS2* były identyfikowane jako substancje zawierające wiązania absorbujące energię w zakresie charakterystycznym dla wiązań w węglowodorach i są obecne jako wtórne zanieczyszczenia w fazie wodnej. Wobec powyższego do dalszych badań w instalacji pilotażowej wybrano deemulgator *Pachem-D-701*, który stosowany w znacznie mniejszym stężeniu pozwala uzyskać zadowalające wyniki efektywności rozdzielania. Prócz aspektu ekonomicznego związanego z mniejszą ilością zużywaną w procesie, istotne jest, że wybrany deemulgator rozpuszcza się w fazie olejowej i po procesie pozostaje w niej, nie powodując wtórnego zanieczyszczenia wody.



Rys. 3. Zmiana stężenia oleju w czasie po dodaniu 0,015% deemulgatora *D-701*

Separacja emulsji O/W w instalacji badawczej

Pojedynczy eksperyment trwał 60 minut, podczas którego monitorowano spadek ciśnienia oraz dokonywano poboru próbek wody zaolejonej na wlocie i oczyszczonej na wylocie z koalescera. Deemulgator dozowano przed pierwszą pompą podającą emulsję wodno-olejową do instalacji, co zapewniało jego dobre wymieszanie. Zastosowano deemulgator *D-701*, dla którego uzyskano satysfakcjonujące wyniki w badaniach wstępnych. Jego stężenie określone na podstawie stosunku przepływów wynosiło 0,015% obj. Skuteczność rozdzielania oleju w separatorze koalescencyjnym z dozowaniem deemulgatora odniesiono do procesu bez jego dodatku. Wyniki przedstawiono w tab. 2.

Tab. 2. Usuwanie zemulgowanego oleju w instalacji pilotażowej

Stężenie deemulgatora, [% obj.]	Stężenie oleju na wlocie, [mg/dm³]	Stężenie oleju na wylocie, [mg/dm³]		Spadek ciśnienia, [mbar]
		po 30 min	po 60 min	
0	4686	164,3	137,8	0,19
0,015	5210	9,64	7,87	0,19

Badania wykazały konieczność zastosowania deemulgatora w celu poprawy skuteczności procesu odolejania. Potrzeba ta wynikała z zawartości substancji powierzchniowo czynnych w oleju wybranym do badań oraz faktu przepływu emulsji przez trzy pompy wirowe i tworzenia stabilnej emulsji zawierającej bardzo drobne krople.

W przypadku zastosowania deemulgatora dozowanego do zbiornika buforowego wymagany był odpowiedni czas, aby osiągnąć rozdział oleju od wody (Rys. 3). Podczas przepływu emulsji przez separator średni czas przebywania w układzie jest bardzo krótki, a wewnątrz elementu koalescencyjnego jest on na poziomie zaledwie kilkunastu sekund. Struktura porowata umożliwia więc intensyfikację procesu poprzez ułatwienie kontaktu i łączenia się kropli.

Wnioski

Wykazano skuteczne działanie układu wstępnego oczyszczania wody po szczelinowaniu w zakresie usuwania oleju. Hydrocyklon zapewnia wychwytywanie rzutów olejowych, natomiast wysokosprawy koalescer umożliwia skuteczne usuwanie kropli w procesie przepływowym realizowanym bez dodatków chemicznych wspomagających separację.

W celu uzyskania wysokiej efektywności wydzielania z wody silnie zemulgowanych i stabilnych zanieczyszczeń olejowych wskazano potrzebę stosowania deemulgatorów. Uzyskano redukcję stężenia oleju do wartości poniżej 10 mg/dm³, pozwalającej na bezproblemową pracę modułów membranowych w zasadniczej części instalacji oczyszczania wody po szczelinowaniu.

LITERATURA

- Kraśniński A., (2010). Koalescencja kropli w strukturach włóknistych i rozdzielanie układów dwufazowych ciecz-ciecz. *Przem. Chem.*, 89(5), 686-691
- Secerov-Sokolovic M., Sokolovic S.M., (2004). Effect of the nature of different polymeric fibers on steady-state bed coalescence of an oil-in-water emulsion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 6490-6495. DOI: 10.1021/ie049742h
- Kraśniński A., (2014). Multilayer PP filters for the separation of O/W emulsions. *Filtr. Separat.*, 51(6), 22-28. DOI: 10.1016/S0015-1882(14)70224-1
- Komorowicz T., Magiera J., Pacholarz M., Papka L., (2007). Badania rozdziału emulsji olej-woda z zastosowaniem deemulgatorów. *Czas. Tech.*, 1, 47-58
- PN-82/C.04565.01 (1982): *Woda i ścieki – Badanie zawartości ropy naftowej i jej składników. Oznaczanie niepolarnych węglowodorów alifatycznych metodą spektrofotometrii w podczerwieni*

Praca była finansowana ze środków NCBiR przyznanych na lata 2013-2015 w ramach programu „Blue Gas – Polski Gaz Łupkowy” realizowanego wspólnie przez PolymemTech Sp. z o.o. i Politechnikę Warszawską.