

Sławomir Wysocki*, Danuta Bielewicz*, Marta Wysocka**

**FLOKULACJA SUSPENSJI ILASTYCH
I PŁUCZEK WIERTNICZYCH
Z ZASTOSOWANIEM NOWO OPRACOWANYCH
FLOKULANTÓW KATIONOWYCH*****

1. WSTĘP

Koszty związane z transportem i utylizacją wieloskładnikowej mieszaniny, jaką jest płuczka wiertnicza są wysokie. Zmusza to firmy wiertnicze do zmniejszania jej objętości. Najskuteczniejszym sposobem jest flokulacja. Umożliwia ona odzyskanie wody, która może być ponownie wykorzystana.

Podstawowym składnikiem płuczek wiertniczych jest najczęściej suspensja bentonitu w wodzie. Minerale ilaste używane do sporządzania płuczek wiertniczych charakteryzują się ujemnym ładunkiem występującym na powierzchni zdyspergowanych cząstek. Elektrostatyczne odpychanie jednoimiennie naładowanych cząstek powoduje stabilizację układu koloidalnego. Niektóre handlowe bentonity modyfikowane są związkami chemicznymi powodującymi dodatkową stabilizację układu zdyspergowanego. Związki takie, np. syntetyczne polimery anionowe, modyfikowane pochodne celulozy i skrobi, niektóre biopolimery, określa się mianem koloidów ochronnych.

Koloidy ochronne stosowane do modyfikowania bentonitów oraz płuczek wiertniczych mają zazwyczaj charakter anionowy podwyższający wartość ujemnego potencjału ζ cząstek ilastych. Powoduje to dodatkową stabilizację elektrostatyczną układu, która wynika z odpychania się jednoimiennie naładowanych cząstek.

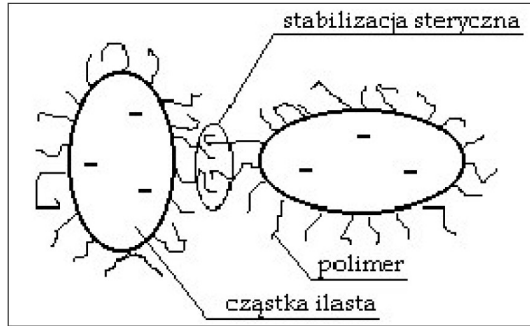
Cząsteczki polimerów ochronnych adsorbują się na powierzchni cząstek stałych. Zbliżanie się dwóch cząstek powoduje wzajemne przenikanie się warstw polimerowych. Wywołuje to odpychanie między tymi cząstkami. Jest to efekt entropowy. Wzrost stężenia segmentów polimerowych w obszarze wzajemnego przenikania się warstw powoduje lokalny

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Polymer Technologies, Kraków

*** Praca wykonana w ramach badań statutowych nr 11.11.190.01

wzrost ciśnienia osmotycznego oraz entalpii swobodnej – efekt mieszania. Zwiększenie trwałości układu koloidalnego na skutek występowania tych dwóch efektów nazywa się stabilizacją steryczną (rys. 1) [1, 4].



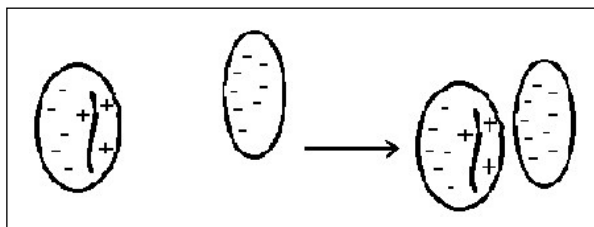
Rys. 1. Stabilizacja przestrzenna cząstek stałych w układzie zdyspergowanym w wyniku utworzenia otoczki polimerowej

Połączony mechanizm stabilizacji sterycznej i elektrostatycznej nazywamy stabilizacją elektrosteryczną [4]. Zapewnia ona układom takim jak płuczka wiertnicza szczególne właściwości (brak rozdziału faz, homogeniczność itp.) bardzo korzystnie wpływające na proces wiercenia.

Flokulacja takich stabilnych zawiesin jest utrudniona. Najczęściej do rozdziału faz używa się syntetycznych polimerów o dużych masach cząsteczkowych nazywanych flokulantami.

Opisywane w niniejszej pracy flokulanty PT-floc-201107 są syntetycznym niskocząsteczkowymi kopolimerami kationowo-niejonowymi o wysokim stopniu jonowości, zawierającymi w strukturze I-rzędowe grupy aminowe.

Zasada działania badanych flokulantów najprawdopodobniej polega na grupowaniu ładunków [2, 3]. Mechanizm ten często występuje w przypadku niskocząsteczkowych polimerów kationowych o dużym procencie jonowości [5, 6], które całym łańcuchem adsorbują się na powierzchni ujemnie naładowanej cząstki bentonitu, wytwarzając warstwy o małej grubości i dużym miejscowym ładunku dodatnim. Oddziaływania elektrostatyczne powodują przyciąganie różnoimiennie naładowanych „łań” sąsiadujących cząstek, ich agregację i flokulację zawiesiny (*patch flocculation* – rys. 2) [1, 2, 4].



Rys. 2. Flokulacja przez grupowanie ładunków

2. METODYKA BADAŃ

Do oceny przydatności polimerów PT-floc-201107 do flokulacji zawiesin ilastych wykorzystano dwie metody. Pierwsza metoda polega na pomiarze czasu przesuwania się granicy rozdziału faz woda – flokuły, na określonym odcinku cylindra pomiarowego.

Badaną płuczkę (zawieszinę) rozcieńczano wodą w stosunku 1:3 (1 objętość płuczki: 3 objętości wody). 100 ml rozcieńczonej płuczki umieszczano w zlewce, dodawano flokulant i intensywnie mieszano. Następnie przenoszono zawartość zlewki do cylindra pomiarowego. Po wykonaniu pomiarów czasu flokulacji wyznaczano współczynnik flokulacji (k), który określa, o ile szybciej przebiega flokulacja z flokulantem niż bez niego. Współczynnik flokulacji wyznaczono ze wzoru:

$$k = \frac{t_0}{t_f},$$

gdzie:

t_0 – czas flokulacji bez flokulanta,

t_f – czas flokulacji z flokulantem.

Następnie sporządzono wykresy zależności współczynnika flokulacji od dawki polimeru. Ilość flokulanta wyrażono w kg/m^3 płuczki rozcieńczonej. Optymalną dawkę flokulanta wyznaczono na podstawie maksimum krzywej regresji

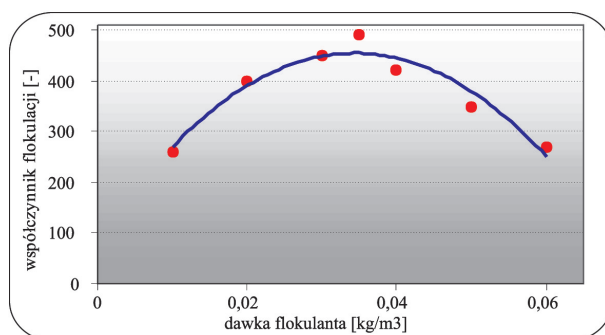
$$k = f(c),$$

gdzie c – dawka flokulanta.

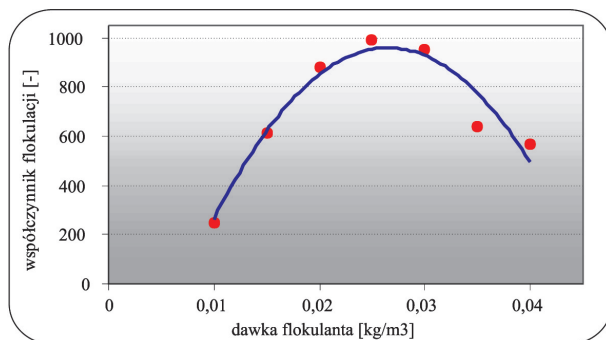
Ponieważ płuczki wiertnicze, z założenia, są zawieszinami stabilnymi w czasie, pomiar czasu t_0 może być długotrwały lub w ogóle niemożliwy. W trakcie badań przyjęto wartość $t_0 = 86\,400$ s (1 doba), jednakowy dla wszystkich pomiarów – nie uwzględniono go na wykresach.

Badania właściwości flokulacyjnych polimerów PT-floc-201107 przeprowadzono na 3% suspensjach: iltu z Wieliczki (stosowany jako laboratoryjny symulator zwiercin), Bentopol Zębiec (najczęściej stosowany w Polsce), Bentonil HDG (płuczka HDD – silnie zmodyfikowany bentonit).

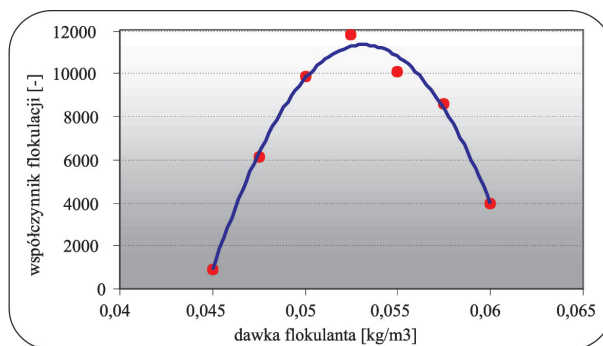
Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 3–5.



Rys. 3. Wykres flokulacji 3% suspensji bentonitu z Wieliczki prowadzonej przy użyciu flokulanta PT-floc-201107



Rys. 4. Wykres flokulacji 3% suspensji bentonitu Bentopol Zębiec prowadzonej przy użyciu flokulanta PT-floc-201107



Rys. 5. Wykres flokulacji 3% suspensji bentonitu Bentonil HDG prowadzonej przy użyciu flokulanta PT-floc-201107

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że polimer PT-floc-201107 wykazuje bardzo dobre właściwości flokulacyjne w stosunku do wszystkich przebadanych suspensji bentonitów. Jak wynika z analizy danych przedstawionych na wykresach (rys. 3–5) oraz w tabeli 1, badane flokulanty wykazują dobre właściwości flokulacyjne już w stosunkowo niewielkich stężeniach (optymalne flokulanta wyniosły 25–55 g/m³ suspensji). Korzystną cechą jest to, że flokulacja badanych suspensji ilastych przebiega bez udziału koagulanta. Otrzymane w jej wyniku flokuły są duże i trwałe. O skutecznym działaniu badanych flokulantów świadczy również fakt otrzymywania klarownej wody nad osadem flokulacyjnym.

Kolejnym etapem było przeprowadzenie badań w warunkach jak najbardziej zbliżonych do warunków polowych. W tym celu przeprowadzono badania flokulacji silnie zasolonej płuczki, pobranej z jednego z otworów wiertniczych, z wykorzystaniem wirówki laboratoryjnej. Płuczka do badań była rozcieńczana roztworem roboczym flokulanta, w stosunku – r-r flokulanta : płuczka 0,5:1; 1:1; 2:1. Roztwór roboczy flokulanta sporządzany był tak, aby w każdym przypadku stężenie polimeru, po zmieszaniu z płuczką, wyniosło 0,03%.

Tabela 1
Zestawienie wyników badań flokulacji

Suspensja	Optymalna dawka flokulanta [kg/m ³ płuczki]	Flokuły	Woda nad osadem
3% il z Wieliczki	0,034	duże, trwałe	klarowna
3% Bentopol Zębiec	0,026	duże, trwałe	klarowna
3% Bentonil HDG	0,053	b. duże, trwałe	klarowna

Najlepsze wyniki otrzymano w przypadku zastosowania większych ilości roztworu flokulanta. Ponieważ ilość polimeru była we wszystkich przypadkach taka sama, większa ilość wody w roztworze powodowała zmniejszenie jego lepkości i większe rozcieńczenie mieszaniny końcowej. Dzięki temu absorpcja flokulanta na cząstkach bentonitu mogła zachodzić szybciej, szybciej również zachodził proces sedymentacji flokuł. W praktyce polewowej stosowanie dużych ilości rozcieńczonych roztworów nie jest ekonomicznie uzasadnione. Dlatego korzystny jest fakt, że również w przypadku pozostałych przebadanych roztworów polimeru wyniki były zadowalające.

3. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że flokulanty PT-floc-201107 charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami flokulacyjnymi w stosunku do suspensji ilastych. Świadczą o tym wysokie współczynniki flokulacji.

Dobra wytrzymałość flokuł na rozbicie w mikserze oraz klarowność cieczy nad osadem sedymentacyjnym pozwalają na odzyskanie i ponowne wykorzystanie wody użytej do sporządzenia suspensji, a także na minimalizację objętości odpadów. Jest to korzystne zarówno ze względów ekologicznych, jak i ekonomicznych.

Optymalne dawki flokulantów są niewielkie (0,25–0,55 kg/m³ suspensji), co skutkuje niskimi kosztami procesu. Zastosowana metoda pomiaru umożliwia dodatkowe zmniejszenie kosztów poprzez wybranie takiego punktu na krzywej flokulacji, który określa niższą koncentrację flokulanta, a jednocześnie odpowiednio wysoką wartość współczynnika flokulacji (k).

LITERATURA

- [1] Wysocki S., Wysocka M.: *Zastosowanie kationowych flokulantów typu KaFloc do odwadniania suspensji minerałów ilastych i płuczek wiertniczych*. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, 103, 2003
- [2] Bielewicz D., Bortel E.: *Polimery w płuczках wiertniczych*. Kraków 2000

- [3] Mika M.: *Wpływ budowy kopolimerów kationowych na ich zdolność oczyszczania płuczkowych odpadów wiertniczych*. XI Międzynarodowa Konferencja AGH, Kraków, t. II, 2000
- [4] Nowicki W., Nowicka G.: *Wpływ polimerów na właściwości układów dyspersyjnych zawierających nanocząstki*. *Wiad. Chem.*, 55, 547–565, 2001