RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **229469**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **410564**

(22) Data zgłoszenia: **15.12.2014**

(51) Int.Cl.
B01D 21/01 (2006.01)
C02F 1/54 (2006.01)
C02F 103/10 (2006.01)

(54) **Sposób przetwarzania ultrastabilnych polimerowo-mineralnych tiksotropowych układów koloidalnych na bazie wodnej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.06.2016 BUP 13/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.07.2018 WUP 07/18

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
JERZY FIJAŁ, Kraków, PL
ANDRZEJ GONET, Kraków, PL
ALEKSANDRA JAMROZIK, Chrzanów, PL
STANISŁAW STRYCZEK, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Robert Klisowski

PL 229469 B1

Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy sposobu przetwarzania ultrastabilnych polimerowo-mineralnych układów koloidalnych na bazie wodnej, stanowiących zwłaszcza zużyte płuczki wiertnicze. Sposób według wynalazku umożliwia wysokowydajne odseparowanie fazy ciekłej od zagregowanej fazy stałej zawierającej substancje szkodliwe dla środowiska naturalnego, w tym barytu $BaSO_4$.

Z polskiego opisu patentowego PL 201552 B1 znany jest sposób koagulacji płuczki wiertniczej, mający zastosowanie do unieszkodliwiania odpadowych płuczek wiertniczych, polegający na tym, że do płuczki wiertniczej dodaje się sole glinu w ilości do 15% objętościowo a następnie miesza się do uzyskania jednorodnego płynu. Z uwagi na udokumentowaną toksyczność rozpuszczalnych form kompleksów glinowych metoda ta może mieć ograniczony zakres stosowalności.

Z kolei, polski opis patentowy PL 200969 B1 ujawnia sposób odwadniania odpadowej płuczki wiertnicznej, który charakteryzuje się tym, że do odpadowej płuczki wiertniczej transportowanej rurociągiem dozuje się płynny roztwór wodny chloru polihydroksyglinowego w ilości do 15% objętościowo, następnie podaje się odpadową płuczkę wiertniczą na taśmę filtracyjną i odwadnia się przez wyciskanie. Sposób ten umożliwia bieżącą utylizację odpadowych płuczek wiertniczych i wykorzystanie fazy stałej do rekultywacji gruntów lub do przykrywania odpadów komunalnych na wysypiskach śmieci. Znany jest również sposób odwadniania płuczki wiertniczej przedstawiony w polskim opisie patentowym PL 201551 B1, który charakteryzuje się tym, że skoagulowaną płuczkę wiertniczą podaje się pod ciśnieniem do komór prasy filtracyjnej i odwadnia się do uzyskania korzystnie 40% suchej masy. Ujawniony w polskim opisie patentowym PL 216255 B1 sposób przetwarzania odpadów wiertniczych zawierających płuczki wiertnicze charakteryzuje się tym, że do odpadu wiertniczego dodaje się wysokoreaktywne wapno palone o zawartości korzystnie powyżej 90% CaO w ilości do 300% wagowo w stosunku do zawartości wody w odpadzie wiertniczym i miesza się intensywnie z prędkością mieszadła do 180 obr./min, do rozpoczęcia reakcji egzotermicznej po czym zmniejsza się prędkość mieszadła korzystnie poniżej 60 obr./min i miesza się do zakończenia procesu odparowania wody i uzyskania granulatu pylastego.

Sposób utylizacji odpadów wiertniczych znany z opisu patentowego PL 212941 B1 rozwiązuje problem odpadów wiertniczych, trudnych do zagospodarowania ze względu na zróżnicowany charakter chemiczny. Odpady wiertnicze w postaci plastycznej rozdrabnia się i homogenizuje, po czym z powstałej masy formuje się kształtki, które wypala się w temperaturze nie wyższej niż 650°C przez około 2 godziny, następnie produkt wypalania rozdrabnia się wstępnie do uziarnienia ok. 4 mm, po czym miele się do powierzchni właściwej ok. 4000 cm^2/g wg Blaine'a i tak przetworzone odpady wiertnicze, które w procesie wypalania uległy przemianom fizycznym, stanowią pucolanę przemysłową, którą wprowadza się jako dodatek mineralny do cementów w ilości od 20% do 60% wagowych, natomiast oddzieloną ciecz wprowadza się do zaczynów iniekcyjnych.

W polskim opisie patentowym PL 189805 B1, ujawniono dwuetapowy sposób destabilizacji tiksotropowych układów organiczno-mineralnych, stanowiących odpadowe płuczki wiertnicze, który polega na zastosowaniu zasadowych związków wapnia i magnezu a następnie na dodaniu do mieszaniny poreakcyjnej soli magnezowych lub kompleksów magnezu. Proces destabilizacji wymaga podwyższenia temperatury układu reakcyjnego maksymalnie do 150°C. Po wymieszaniu składników można dodatkowo wprowadzić do mieszaniny elektrolity organiczne. Etap pierwszy reakcji destabilizacji powoduje rozrywanie połączeń między cząstkami mineralnymi a koloidami i polimerami organicznymi, powierzchniową destrukcję ilastych składników mineralnych z lokalnym tworzeniem się hydroksyglinokrzemianów wapnia i/lub magnezu, powodującym sieciowanie i agregację pakietów minerałów ilastych a także sieciowanie i kondensację niektórych składników organicznych. W etapie drugim następuje hydrolityczne wytworzenie polimerycznych kompleksów kationowych hydroksy-magnezowych i hydroksy-wapniowo-magnezowych. Reakcję hydrotermalną prowadzi się do niemal całkowitego rozkładu i transformacji wyjściowych minerałów ilastych o strukturze warstwowej w produkty będące mieszaniną krzemianów glinokrzemianów wapnia i magnezu o budowie amorficznej lub krystalicznej.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu przetwarzania ultrastabilnych polimerowo-mineralnych tiksotropowych układów koloidalnych na bazie wodnej mającego główne zastosowanie do detoksykacji odpadowych płuczek wiertniczych. Konieczność poszukiwania nowych rozwiązań w tym zakresie wynika z faktu, iż w poznanych dotychczas metodach proponuje się procedury, które

obejmują zwykłe bądź częściowe rozwiązania tego problemu, bądź też sposoby, które zapewniają relatywnie niską skuteczność procesów przetwarzania tych odpadów.

Istotą sposobu przetwarzania ultrastabilnych polimerowo-mineralnych tiksotropowych układów koloidalnych na bazie wodnej jest wprowadzenie do nich po sobie aktywatorów A1 oraz A2. W etapie pierwszym, aktywatorem A1 są niskocząsteczkowe związki organiczne, dysocjujące na kationy organiczne oraz aniony nieorganiczne w ilości od 0,1% do 5% wagowych w stosunku do masy fazy stałej układu. Aktywator A1, który stanowią chlorek tetrametyloamoniowy (TMA) lub chlorek tetraetyloamoniowy (TEA) ma spowodować częściowy proces destabilizacji i rozluźnienia polimeryczno-mineralnej mikrostruktury, co w dalszym toku procesu ma zapewnić wysoką wydajność usuwania substancji mineralnych o dużym ciężarze właściwym (głównie barytu), podczas procesu rozdzielania frakcji ciężkiej od koloidalnej. W etapie drugim, po dokładnym wymieszaniu i ustaleniu stanu równowagowego wprowadza się aktywator A2 w ilości od 1% do 15% wagowych w stosunku do masy suchej fazy stałej układu, w postaci roztworu wodnego makromolekularnych związków organicznych, pełniących rolę substancji solubilizującej drobnodyspersyjne cząstki minerałów ilastych, a więc stabilizującej je we frakcji koloidalnej podczas odwirowywania frakcji ciężkiej. Aktywator A2, który stanowi modyfikowany biopolimer typu humianów, który stanowi sól sodowa kwasu huminowego (Na-HA) pełni również ważną rolę w procesie rozdziału fazy wodnej od fazy stałej podczas procesu koagulacji, w końcowym etapie przetwarzania odpadów. Substancja ta uczestniczy w środowisku koloidalnego hydrozolu w procesie formowania się trójskładnikowego kompozytu koloidalnego: ilasto-makromolekularno-polimerowego. Podczas procesu koagulacji/flokulacji cząsteczki koloidalnego aktywatora A2 ulegają konformacji od postaci rozwiniętej folii do postaci skręconego kłębka, inicjując przeobrażenie trójskładnikowych kompozytowych cząsteczek w skłębione, granularne formy, łączące się następnie w większe agregaty, które łatwo sedymentują umożliwiając wysoko wydajne rozdzielenie fazy stałej od wodnego roztworu, m.in. przy zastosowaniu pras filtracyjnych, komór filtracyjnych bądź innych standardowych metod.

Korzystnym jest, gdy odseparowanie fazy ciekłej i stałej przeprowadza się najpierw poprzez odwirowanie fazy stałej, a następnie przez skoagulowanie i odfiltrowanie fazy koloidalnej.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, iż pozwala on m.in. na: detoksykację szkodliwych odpadów wiertniczych zawierających baryt $BaSO_4$ poprzez wydajne usunięcie i odzysk tej substancji, obniżając w odpadzie koncentrację Ba do poziomu poniżej 3000 ppm, co m.in. umożliwia zagospodarowanie przetworzonych odpadów, m.in. w remediacji zdegradowanych obszarów poprodukcyjnych. Kolejną zaletą sposobu jest zapewnienie skutecznej destabilizacji ultrastabilnych odpadowych płuczek wiertniczych formowanych na bazie wodnej, co w konsekwencji umożliwia wysokowydajne rozdzielenie fazy ciekłej (wodnej) od zagregowanej fazy stałej. Ponadto, sposób umożliwia odzysk fazy ciekłej, w postaci wodnych zasolonych roztworów, użytecznych podczas wytwarzania nowych porcji płuczek wiertniczych.

W celu zobrazowania sposobu według wynalazku, poniżej przedstawione zostaną dwa przykłady jego stosowania.

P r z y k ł a d I: Przetworzeniu poddano ultrastabilny polimerowo-mineralny tiksotropowy układ koloidalny na bazie wodnej w postaci odpadowej płuczki potasowo-polimerowej o zawartości fazy $BaSO_4$ wynoszącej 4,92% wag. (w wyseparowanej suchej masie nierozpuszczalnej w wodzie), co odpowiada zawartości Ba = 29 560 mg Ba/kg s.m. Próbkę układu poddano działaniu aktywatora A1, w postaci chlorku tetrametyloamoniowego (TMA), w ilości 0,2 g TMA na 100 g odpadowej płuczki wiertniczej. Układ reakcyjny mieszano do ustalenia równowagi reakcyjnej przez okres 30 minut. Następnie, do środowiska reakcyjnego wprowadzono 10% roztwór wodny aktywatora A2, tj. soli sodowej kwasu huminowego (Na-HA), w ilości zawierającej 400 mg Na–HA na 100 g badanej płuczki. Uzyskany roztwór koloidalny mieszano na mieszadle przez 20 minut, a powstały roztwór wirowano z użyciem wirówki przy prędkości obrotowej 3 000 obr/min. Oddzielono ciężką frakcję stałą, w której dominował baryt z domieszką kwarcu i minerałów węglanowych (kalcytu i dolomitu). Pozbawiony frakcji ciężkiej roztwór zawiesinowy poddano koagulacji przy zastosowaniu roztworu koloidalnego będącego polihydroksykompleksem Fe^{3+}, w ilości zawierającej 20 milimoli Fe^{3+} na 100 g przetwarzanego roztworu koloidalnego. Skoagulowaną zawiesinę poddaje się procesowi filtracji przy zastosowaniu prasy filtracyjnej uzyskując produkt stały i klarowny roztwór. Analiza chemiczna otrzymanej fazy stałej, po jej wysuszeniu w temperaturze 100°C, wykazała radykalne zmniejszenie zawartości baru, którego udział stanowił w badanej próbce 2 600 mg Ba/kg s.m. Oddzielony po procesie wirowania zasolony roztwór

wykazywał dominujący udział następujących składników: K – 35 460 mg/dm^3, Na – 9 120 mg/dm^3, Cl – 41 850 mg/dm^3. Był to roztwór klarowny nie wykazujący opalescencji.

P r z y k ł a d II: Przetworzeniu poddano ultrastabilny polimerowo-mineralny tiksotropowy układ koloidalny na bazie wodnej w postaci odpadowej płuczki wiertniczej barytowo-salinarnej, ze znacznym udziałem związków polimerycznych (zawartość $C_{org.}$ w suchej masie wynosiła 5,15% wag.). Badany układ charakteryzował się bardzo wysokim udziałem fazy barytowej (zawartość $BaSO_4$ = 35,74% wag., w suchej masie nierozpuszczalnej w H_2O), co w przeliczeniu na udział Ba w suchej masie stanowi 215 200 mg/kg. Próbkę koloidalnego odpadu poddano w etapie pierwszym, działaniu aktywatora A1, w postaci chlorku tetraetyloamoniowego (TEA) w ilości 0,5 g na 100 g odpadowej płuczki wiertniczej. Odpad mieszano do ustalenia równowagi reakcyjnej przez okres 20 minut. Następnie do środowiska reakcyjnego wprowadzono 10% roztwór wodny aktywatora A2 (tj. soli sodowej kwasu huminowego Na-HA), w ilości zawierającej 700 mg Na-HA na 100 g badanej płuczki. Roztwór koloidalny mieszano za pomocą mieszadła przez okres 30 minut, a następnie produkt reakcji poddano wirowaniu z użyciem wirówki, przy prędkości obrotowej 3 200 obr/min. Oddzielono ciężką frakcję stałą, której składnikiem był głównie baryt z domieszką kwarcu i węglanów. Pozbawiony frakcji ciężkiej roztwór poddano koaulacji/flokulacji i z użyciem roztworu koloidalnego polihydroksykompleksu Fe^{3+}, w ilości zawierającej 30 milimoli Fe^{3+} na 100 g koagulowanego odpadu. Skoagulowaną zawiesinę poddano procesowi filtracji, przy zastosowaniu prasy filtracyjnej uzyskując produkt stały i klarowny roztwór wodny. Analizowano fazę stałą, po jej wysuszeniu w temperaturze 100°C stwierdzając zawartość Ba = 2 870 mg/kg s.m. Oddzielony po procesie wirowania roztwór wodny zawierał głównie chlorki sodu i potasu w ilościach: Na – 33 920 mg/dm^3, K – 46 680 mg/dm^3, Cl – 88 965 mg/dm^3.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przetwarzania ultrastabilnych polimerowo-mineralnych tiksotropowych układów koloidalnych na bazie wodnej, polegający na dwuetapowym wprowadzaniu substancji chemicznych, a następnie na odseparowaniu oraz odzysku fazy ciekłej i stałej **znamienny tym**, że w etapie pierwszym wprowadza się aktywator A1 w postaci niskocząsteczkowych związków organicznych, dysocjujących na kationy organiczne oraz aniony nieorganiczne, który stanowi chlorek tetrametyloamoniowy (TMA) lub chlorek tetraetyloamoniowy (TEA), w ilości od 0,1% do 5% wagowych w stosunku do masy fazy stałej układu, a następnie po dokładnym wymieszaniu i ustaleniu stanu równowagowego, w etapie drugim wprowadza się aktywator A2 w postaci roztworu wodnego makromolekularnych związków organicznych, pełniących rolę substancji solubilizującej, który stanowi sól sodowa kwasu huminowego (Na-HA), w ilości od 1% do 15% wagowych w stosunku do masy fazy stałej układu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odseparowanie fazy ciekłej i stałej przeprowadza się najpierw poprzez odwirowanie fazy stałej, a następnie przez skoagulowanie i odfiltrowanie fazy koloidalnej.

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)