

Sławomir Wysocki*

**FLOKULACJA SUSPENSJI ILASTYCH
I ZASOLONYCH PŁUCZEK WIERTNICZYCH
Z ZASTOSOWANIEM NOWO OPRACOWANYCH
FLOKULANTÓW KATIONOWYCH (PT-FLOC-201107)****

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.

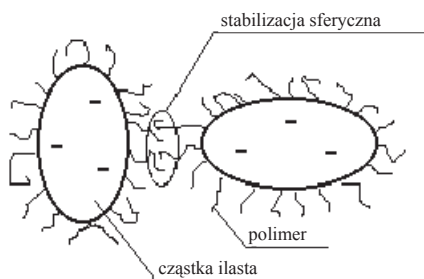
Koloidy ochronne stosowane do modyfikowania bentonitów oraz płuczek wiertniczych mają zazwyczaj charakter anionowy, podwyższający wartość ujemnego potencjału ζ cząstek ilastych. Powoduje to dodatkową stabilizację elektrostatyczną układu, która wynika z odpychania się jednoimiennie naładowanych cząstek.

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

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH

** Praca wykonana w ramach badań własnych

polimerowych w obszarze wzajemnego przenikania się warstw powoduje lokalny wzrost ciśnienia osmotycznego oraz entalpii swobodnej – efekt mieszania. Zwiększenie trwałości układu koloidalnego na skutek występowania tych dwóch efektów nazywa się stabilizacją steryczną (rys. 1) [4].

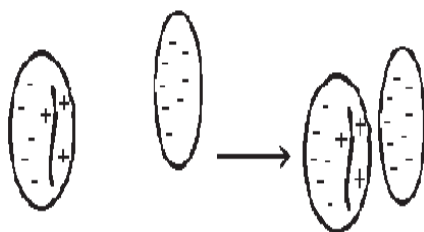


Rys. 1. Stabilizacja przestrzenna cząstek stałych w układzie zdyspergowanym w wyniku utworzenia otoczki polimerowej

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 syntetycznymi, niskocząsteczkowymi kopolimerami kationowo-niejonowymi o wysokim stopniu jonowości, zawierającymi w strukturze I-rzędowe grupy aminowe.



Rys. 2. Flokulacja przez grupowanie ładunków

Zasada działania badanych flokulantów najprawdopodobniej polega na grupowaniu ładunków [2, 3]. Mechanizm ten często występuje w przypadku niskocząsteczkowych polimerów kationowych o dużym procencie jonowości, 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 „łat” sąsiadujących cząstek, ich agregację i flokulację zawiesiny (*patch flocculation* – rys. 2) [2, 4].

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do oceny przydatności polimeru PT-floc-201107 do flokulacji zawiesin ilastych wykorzystano metodę optyczną. Polega ona na pomiarze czasu przesuwania się granicy rozdziału faz woda–flokuly na określonym odcinku cylindra pomiarowego.

Badaną płuczkę (zawiesinę) 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

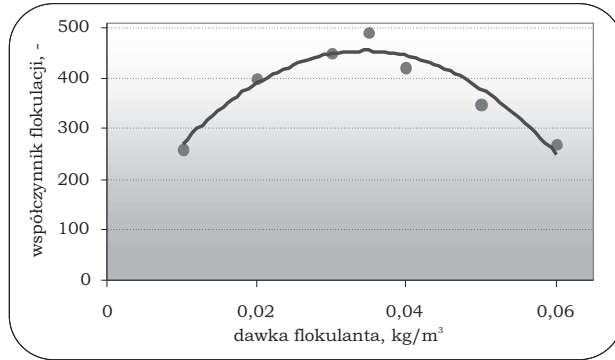
$$k = f(c)$$

gdzie: c – dawka flokulanta.

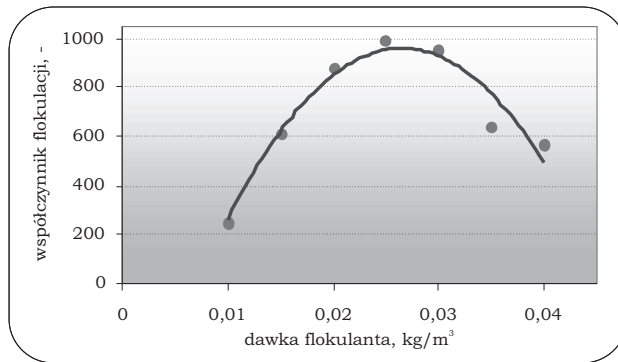
Ponieważ płuczki wiertnicze, z założenia, są zawiesinami stabilnymi w czasie, pomiar czasu t_0 może być długotrwały lub w ogóle niemożliwy. W trakcie badań przyjęto wartość $t_0 = 86\,400$ s (1 doba), jednakowy dla wszystkich pomiarów – nie uwzględniono go na wykresach.

Badania właściwości flokulacyjnych polimeru PT-floc-201107 przeprowadzono na 3-procentowych suspensjach: iłu z Wieliczki (stosowany jako laboratoryjny symulator zwiercin), Bentopol Zębica (najczęściej stosowanego w Polsce), Bentonil HDG (płuczka HDD – silnie zmodyfikowany bentonit). Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 3–5.

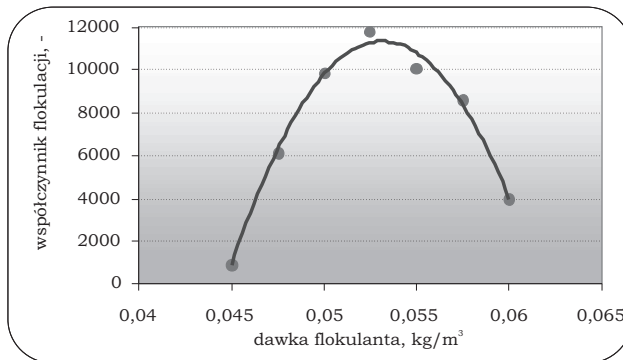
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wszystkie polimery PT-floc-201107 wykazują bardzo dobre właściwości flokulacyjne w stosunku do badanych suspensji bentonitów. Jak wynika z danych zawartych w tabeli 1, badane flokulanty wykazują dobre właściwości flokulacyjne już w stosunkowo niewielkich stężeniach (optymalne stężenia flokulanta wyniosły 25–55 g/m^3 suspensji). Korzystną cechą jest to, że flokulacja badanych suspensji ilastych przebiega bez udziału koagulantu. Otrzymane w jej wyniku flokuly są duże i trwałe. O skutecznym działaniu badanych flokulantów świadczy również fakt otrzymywania klarownej wody nad osadem flokulacyjnym.



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



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



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

Tabela 1

Zestawienie wyników badań flokulacji

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

Kolejnym etapem było przeprowadzenie badań w warunkach jak najbardziej zbliżonych do warunków polowych. W tym celu przeprowadzono badania flokulacji płuczki zasolonej do nasycenia, pobranej z jednego z otworów wiertniczych. 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, wynosiło 0,03 kg/m³ płuczki. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Zestawienie wyników badań flokulacji

Rozcieńczenie płuczki (r-r flokulanta : woda)	Współczynnik flokulacji, –	Flokuły	Woda nad osadem
0,5:1	359	średnie, trwałe	zawiesina
1:1	562	duże, trwałe	klarowna
1:2	785	duże, trwałe	klarowna

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że polimer PT-flok-201107 jest skutecznym flokulantem dla badanej płuczki. Największe przyspieszenie flokulacji stwierdzono w przypadku suspensji najbardziej rozcieńczonej.

3. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że flokulant PT-flok-201107 charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami flokulacyjnymi w stosunku do suspensji ilastych i zasolonych płuczek wiertniczych. Optymalne dawki flokulantów są niewielkie: 0,26–0,53 kg/m³ suspensji, co skutkuje niskimi kosztami procesu.

LITERATURA

- [1] Smith-Palmer T., Campbell N., Bowman J.L., Dewar P.: *Flocculation behavior of some cationic polyelectrolytes*, „J. Applied Polym. Sci.” 1994, 52, 1317–1325
- [2] Bielewicz D., Bortel E.: *Polimery w płuczkach wiertniczych*, Wyd. AGH, Kraków 2000
- [3] Mika M.: *Wpływ budowy kopolimerów kationowych na ich zdolność oczyszczania płuczkowych odpadów wiertniczych*, XI Międzynarodowa Konferencja AGH, t. II, Kraków 2000
- [4] Nowicki W., Nowicka G.: *Wpływ polimerów na właściwości układów dyspersyjnych zawierających nanocząstki*, „Wiad. Chem.” 2001, 55, 547–565