



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **418959**

(51) Int.Cl.
C09K 17/12 (2006.01)
C02F 11/14 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **30.09.2016**

(54)

**Sposób zestalania zużytych wodnodispersyjnych płuczek wiertniczych
typu bentonitowego i polimerowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.04.2018 BUP 08/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2020 WUP 02/20

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NAFTY I GAZU – PAŃSTWOWY INSTYTUT
BADAWCZY, Kraków, PL**
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL
**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**
**ORLEN UPSTREAM SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Warszawa, PL**
**POLSKIE GÓRNICTWO NAFTOWE
I GAZOWNICTWO SPÓŁKA AKCYJNA, Warszawa, PL**
**LOTOS PETROBALTIC SPÓŁKA AKCYJNA,
Gdańsk, PL**
POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

TERESA STELIGA, Krosno, PL
MAŁGORZATA ULIASZ, Krosno, PL
SŁAWOMIR BŁAŻ, Świerzowa, PL
GRZEGORZ SZUBRA, Targowiska, PL
GRZEGORZ ZIMA, Jasło, PL
BARTŁOMIEJ JASIŃSKI, Iwonicz, PL
ANNA SZAJNA, Rogi, PL
DOROTA KLUK, Krosno, PL
PIOTR JAKUBOWICZ, Krosno, PL
DARIUSZ BĘBEN, Świerzowa, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Paweł Lechowicz

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób zestalania zużytych wodnodispersyjnych płuczek wiertniczych typu bentonitowego i polimerowego, będących pozostałościami po wierceniu otworów, a które wykorzystuje się w przemyśle górnictwem podczas wydobywania ropy i gazu.

Znane jest rozwiązanie ze zgłoszenia patentowego numer PL213056, ukazujące kompozycję środka do zestalania zużytych płuczek wiertniczych. W opisie tym przedstawiono zestalanie zużytej polimerowej płuczki wiertniczej za pomocą środka składającego się z szkła wodnego, cementu portlandzkiego oraz komponentów zapobiegających wymywaniu szkodliwych dla środowiska zanieczyszczeń pochodzących ze zużytej płuczki. Kompozycja zawiera szkło wodne, zwłaszcza sodowe i wieloskładnikowe spoiwo hydrauliczne, przy stosunku wagowym szkła wodnego do spoiwa hydraulicznego wynoszącym 1:9 do 17, przy czym spoiwo hydrauliczne zawiera 40–60% mas. klinkieru cementu portlandzkiego, 40–60% mas. pucolany przemysłowej typu Q i do 10% mas. gipsu i/lub reagipsu, w przeliczeniu na masę spoiwa, a jego cząsteczki mają średnią powierzchnię właściwą przynajmniej 4800 cm³/g.

Znane jest z opisu patentowego FR nr 2874214 rozwiązanie polegające na stabilizowaniu zanieczyszczeń (węglowodorów i metali ciężkich) zawartych w płynnym szlamie (odpadzie) wiertniczym przy użyciu polimerowej matrycy adsorpcyjnej i następnie zestalaniu stabilizowanych odpadów wiertniczych przy użyciu mieszaniny środka zestalającego złożonego ze szkła wodnego i cementu. Sposób stabilizowania i zestalania płynnych odpadów wiertniczych polega według tego znanego rozwiązania na regulacji wilgotności odpadów w zbiorniku tak, aby doprowadzić je do wilgotności 65–75% (czyli usunąć 25–35% wody na prasie filtracyjnej). Tak odwodnione szlamy wiertnicze stabilizuje się i zestala w mieszalniku, dodając drobno zmielony adsorbent polimerowy o dużej gęstości, w ilości zależnej od ilości zanieczyszczeń w płuczce oraz 1% obj. szkła sodowego i 10–25% obj. cementu. Następnie, ta mieszanina jest podawana do kolejnego zbiornika, gdzie jest podsuszana i brykietowana w formie.

Z opisu patentowego RU nr 2329201 znany jest środek do unieszkodliwiania i recyklingu zużytej płuczki wiertniczej i wody odpadowej (ściekowej) zanieczyszczonej chlorkami, używany w celu wytworzenia zestalonego produktu recyklingu wolnego od obecności chlorków. Wspomniana zużyta płuczka wiertnicza i woda odpadowa są używane do zwilżania środka zawierającego 30–50% masowych gliny, 10–20% masowych cementu portlandzkiego, 5–10% masowych węgla wapnia, 5–10% masowych wapna, 5–10% masowych dolomitu zawierającego domieszki soli gorzkiej, 5–15% masowych kalcynowanego tlenku magnezu i 5–15% masowych tlenku baru. Środek stosuje się w proporcji 1:1 do 1:2 w stosunku do ilości unieszkodliwianych odpadów.

W opisie RU nr 2198142 przedstawiono z kolei sposób i środek neutralizacji zwiercin zawartych w zużytej płuczce wiertniczej. Sposób obejmuje rozdzielenie odpadu wiertniczego na fazę stałą i ciekłą przez dodawanie uwodnionych glinokrzemianów do wartości pH 9–12. Oddzielona faza stała (osad) jest mieszana i dodawany jest środek kompleksujący (zestalający), który zawiera cement portlandzki 20–30%, wapno palone 10–15%, węgiel wapnia 10–20%, fosfogipsy 10–40%, dolomit 10–20%. Środek dodaje się w ilości 0,2 do 1 cz. m. na 1 cz. m. osadu.

Środek do utwardzania odpadowej płuczki wiertniczej (szlamu) znany z opisu patentowego CN nr 1884155 zawiera 12–15% CaO, 2–38% SiO₂, 5–37% Al₂O₃ i 10–81% MgO. Środek ten dodaje się do zestalania suspensji płuczki w ilości 5–40% wag., natomiast opis patentowy CN nr 101096581 ujawnia bezpieczny środek dodawany do zużytych płuczek wiertniczych w górnictwie nafty i gazu. Środek zawiera część ciekłą i część stałą, przy czym część ciekła składa się z 45–47% masowych chlorku magnezu, 45–46% masowych chlorku wapnia i 6–10% masowych polichlorku glinu, zaś część stała składa się z 60–70% masowych popiołów węglowych i 30–40% masowych mineralnego nawozu fosforowego.

Przykładowe rozwiązania nie realizują pełnego zestalania płuczek wiertniczych będących płuczками wodnodispersyjnymi, a także brakuje informacji o właściwościach wytrzymałościowych zestalonego produktu jak i informacji o szkodliwych substancjach wymywalnych oraz toksyczności odcieku.

Celem wynalazku jest stworzenie sposobu zestalania zużytych wodnodispersyjnych płuczek wiertniczych zarówno typu bentonitowego jak i polimerowego realizującego pełne zestalanie obydwu rodzajów płuczek, a także sposobu, dzięki któremu otrzymamy informacje o wytrzymałości produktu jak i informacji o szkodliwych substancjach wymywalnych oraz toksyczności odcieku.

Cel ten osiągnięto w rozwiązaniu według wynalazku, w którym sposób zestalania zużytych wodnodispersyjnych płuczek wiertniczych typu bentonitowego wykorzystujący szkło wodne oraz cement

portlandzki charakteryzuje się tym, że zestalanie zużytej płuczki bentonitowej przeprowadza się podczas ciągłego mieszania, gdzie w pierwszym etapie płuczka poddawana jest ujednorodnieniu poprzez jej rozmieszanie, a następnie dodaje się do 1 m³ zużytej płuczki bentonitowej w pierwszej kolejności 5% wagowych szkła wodnego, a następnie po 20 minutach do nieprzerwalnie mieszanej mieszaniny dodaje się 10–30% wagowych cementu portlandzkiego i miesza aż do ujednorodnienia całości, a następnie w drugim etapie po procesie zżelowania płuczkę przenosi się do pojemników, gdzie przez okres od 5–7 dni przechowuje się ją w temperaturze otoczenia, prowadząc w tym okresie pomiary czasu wiązania, z częstotliwością dwa razy na dobę w ciągu dnia, a następnie, partie otrzymanego zestalonego produktu stałego poddawane są badaniom mechanicznym, chemicznym i toksykologicznym w celu określenia wytrzymałości na ściskanie oraz wymywalności substancji szkodliwych oraz ich toksyczności z wykorzystaniem biotestów nowej generacji, w których organizmy testowane występują na różnym poziomie troficznym.

Sposób zestalania zużytych wodnodispersyjnych płuczek wiertniczych typu bentonitowego korzystne, gdy zamiast cementu portlandzkiego używa się 10–35% spoiwa hydraulicznego cementowo-pucolanowego, o składzie 45% m/m klinkieru, 45% m/m pucolany przemysłowej typu Q, 5% m/m gipsu i 5% m/m reagipsu. Sposób zestalania zużytych wodnodispersyjnych płuczek wiertniczych typu polimerowego wykorzystujący szkło wodne oraz cement portlandzki charakteryzuje się tym, że zestalanie zużytej płuczki bentonitowej przeprowadza się podczas ciągłego mieszania, gdzie w pierwszym etapie płuczka poddawana jest ujednorodnieniu poprzez jej rozmieszanie, a następnie dodaje się do 1 m³ zużytej płuczki polimerowej w pierwszej kolejności 4–5% wagowych szkła wodnego, a następnie po 40 minutach do nieprzerwalnie mieszanej mieszaniny dodaje się 20–30% wagowych cementy portlandzkiego i miesza aż do ujednorodnienia całości, a następnie w drugim etapie po procesie zżelowania płuczkę przenosi się do pojemników, gdzie przez okres od 5–7 dni przechowuje się ją w temperaturze otoczenia, prowadząc w tym okresie pomiary czasu wiązania, z częstotliwością dwa razy na dobę w ciągu dnia, a następnie, partie otrzymanego zestalonego produktu stałego poddawane są badaniom mechanicznym, chemicznym i toksykologicznym w celu określenia wytrzymałości na ściskanie oraz wymywalności substancji szkodliwych oraz ich toksyczności z wykorzystaniem biotestów nowej generacji, w których organizmy testowane występują na różnym poziomie troficznym.

Sposób zestalania zużytych wodnodispersyjnych płuczek wiertniczych korzystnie, gdy zamiast cementu portlandzkiego używa się 25–35% spoiwa hydraulicznego cementowo-pucolanowego, o składzie 45% m/m klinkieru, 45% m/m pucolany przemysłowej typu Q, 5% m/m gipsu i 5% m/m reagipsu.

Przedmiot wynalazku w przykładach wykonania opisano poniżej.

Zestalanie zużytej płuczki bentonitowej przeprowadzono w ujednorodnionej płuczce. W tym celu poddano ją intensywnemu mieszanemu przez okres 15 minut. Następnie, do tak przygotowanej płuczki dodano do niej na każdy jej 1 dm³ w trakcie ciągłego, dalszego jej mieszania, 5% wagowych szkła wodnego, a następnie po 20 minutach od momentu dodania szkła wodnego dodano 10% wagowych cementu portlandzkiego. Po dodaniu cementu zmniejsza się szybkość oraz intensywność mieszania i trwa ono do czasu ujednorodnienia całości, i usunięcia powietrza. Po procesie zżelowania płuczka została przeniesiona do pojemników, gdzie przez okres od 6 dni przetrzymywana była w temperaturze otoczenia tj. w temp. 22°C. Przez cały okres na zżelowanej płuczce dwa razy dziennie były prowadzone pomiary czasu wiązania. Partia otrzymanego zestalonego produktu stałego poddawano na koniec badaniom mechanicznym, chemicznym i toksykologicznym, aby określić wytrzymałości na ściskanie oraz wymywalności substancji szkodliwych. Czas początku oraz końca wiązania oraz wytrzymałość na ściskanie oznaczono zgodnie z procedurami obowiązującymi dla wiążących i stwardniałych zaczynów uszczelniających za pomocą aparatu Vicat'a i maszyny wytrzymałościowej. Jak wykazały badania czas wiązania płuczki zależy głównie od rodzaju płuczki oraz w mniejszym stopniu od ilości środków zestalających. Podczas przeprowadzania testu wymywalności analizie poddano odcieki wodne zestalonych różnymi spoiwami. Odciek uzyskano poprzez wymywanie zestalonej płuczki, wodą w stosunku 1 kg s.m. zestalonej płuczki: 10 dm³ H₂O. W trakcie tych badań oznaczono dopuszczalne, graniczne wartości wymywania stałych związków rozpuszczonych (TDS), rozpuszczonego węgla organicznego (DOC), zawartości metali ciężkich (arsen, bar, kadm, chrom, miedź, rtęć, molibden, nikiel, ołów, antymon, selen, cynk) oraz jonów, takich jak chlorki, siarczany oraz fluorki. Dodatkowo przeprowadzono badania toksyczności z wykorzystaniem biotestów nowej generacji, w których organizmy testowane występują na różnym poziomie troficznym (Microtox, Phytotoxkit, Daphtoxkit magna, Thamnotoxkit).

W przypadku zestalania płuczki wodnodispersyjnej typu polimerowego sposób postępowania był identyczny z tą tylko różnicą, że do 1 m³ zużytej płuczki polimerowej w pierwszej kolejności dodano

5% wagowych szkła wodnego, a następnie po 40 minutach do nieprzerwalnie mieszanej mieszanki dodano 30% wagowych spoiwa hydraulicznego. Po procesie zżelowania płuczka została przeniesiona do pojemników, gdzie przez okres 12 dni przechowywano ją w temperaturze otoczenia, i przeprowadzono analogiczne próby i badania jak w przypadku płuczki typu bentonitowego.

Przedmiot według wynalazku może być stosowany w zestawieniu płuczek wodnodispersyjnych zarówno typu bentonitowego jak i typu polimerowego. Zestawiane płuczki będące pozostałościami po wierceniu otworów, wykonanych podczas prac górniczych przy wydobywaniu ropy i gazu z kolei mogą stanowić podkłady pod budowę dróg, utwardzania nasypów czy wszędzie tam, gdzie wymagane jest utwardzenie podłoża.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zestawiania zużytych wodnodispersyjnych płuczek wiertniczych typu bentonitowego wykorzystujący szkło wodne oraz cement portlandzki, **znamienny tym**, że zestawianie zużytej płuczki bentonitowej przeprowadza się podczas ciągłego mieszania, gdzie w pierwszym etapie płuczka poddawana jest ujednorodnieniu poprzez jej rozmieszanie, a następnie dodaje się do 1 m³ zużytej płuczki bentonitowej w pierwszej kolejności 5% wagowych szkła wodnego, a następnie po 20 minutach do nieprzerwalnie mieszanej mieszanki dodaje się 10–30% wagowych cementu portlandzkiego i miesza aż do ujednorodnienia całości, a następnie w drugim etapie po procesie zżelowania płuczkę przenosi się do pojemników, gdzie przez okres od 5–7 dni przechowuje się ją w temperaturze otoczenia, prowadząc w tym okresie pomiary czasu wiązania, z częstotliwością dwa razy na dobę w ciągu dnia, a następnie, partie otrzymanego zestawionego produktu stałego poddawane są badaniom mechanicznym, chemicznym i toksykologicznym w celu określenia wytrzymałości na ściskanie oraz wymywalności substancji szkodliwych oraz ich toksyczności z wykorzystaniem biotestów nowej generacji, w których organizmy testowane występują na różnym poziomie troficznym.
2. Sposób zestawiania zużytych wodnodispersyjnych płuczek wiertniczych typu bentonitowego wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że zamiast cementu portlandzkiego używa się 10–35% spoiwa hydraulicznego cementowo-pucolanowego, o składzie 45% m/m klinkieru, 45% m/m pucolany przemysłowej typu Q, 5% m/m gipsu i 5% m/m reagipsu.
3. Sposób zestawiania zużytych wodnodispersyjnych płuczek wiertniczych typu polimerowego wykorzystujący szkło wodne oraz cement portlandzki, **znamienny tym**, że zestawianie zużytej płuczki bentonitowej przeprowadza się podczas ciągłego mieszania, gdzie w pierwszym etapie płuczka poddawana jest ujednorodnieniu poprzez jej rozmieszanie, a następnie dodaje się do 1 m³ zużytej płuczki polimerowej w pierwszej kolejności 4–5% wagowych szkła wodnego, a następnie po 40 minutach do nieprzerwalnie mieszanej mieszanki dodaje się 20–30% wagowych spoiwa hydraulicznego i miesza aż do ujednorodnienia całości, a następnie w drugim etapie po procesie zżelowania płuczkę przenosi się do pojemników, gdzie przez okres od 7–14 dni przechowuje się ją w temperaturze otoczenia, prowadząc w tym okresie pomiary czasu wiązania, z częstotliwością dwa razy na dobę w ciągu dnia, a następnie, partie otrzymanego zestawionego produktu stałego poddawane są badaniom mechanicznym, chemicznym i toksykologicznym w celu określenia wytrzymałości na ściskanie oraz wymywalności substancji szkodliwych oraz ich toksyczności z wykorzystaniem biotestów nowej generacji, w których organizmy testowane występują na różnym poziomie troficznym.
4. Sposób zestawiania zużytych wodnodispersyjnych płuczek wiertniczych wg zastrz. 3, **znamienny tym**, że zamiast cementu portlandzkiego używa się 25–35% spoiwa hydraulicznego cementowo-pucolanowego, o składzie 45% m/m klinkieru, 45% m/m pucolany przemysłowej typu Q, 5% m/m gipsu i 5% m/m reagipsu.