

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **237402**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **414343**

(22) Data zgłoszenia: **12.10.2015**

(51) Int. Cl.

C02F 9/00 (2006.01)

C02F 9/02 (2006.01)

C02F 9/08 (2006.01)

C02F 9/14 (2006.01)

(54) **Sposób oczyszczania płynu powrotnego po szczelinowaniu hydraulicznym**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

24.04.2017 BUP 09/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

19.04.2021 WUP 08/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JAN HUPKA, Gdańsk, PL

ANNA ZIELIŃSKA-JUREK, Otomin, PL

(74) Pełnomocnik:

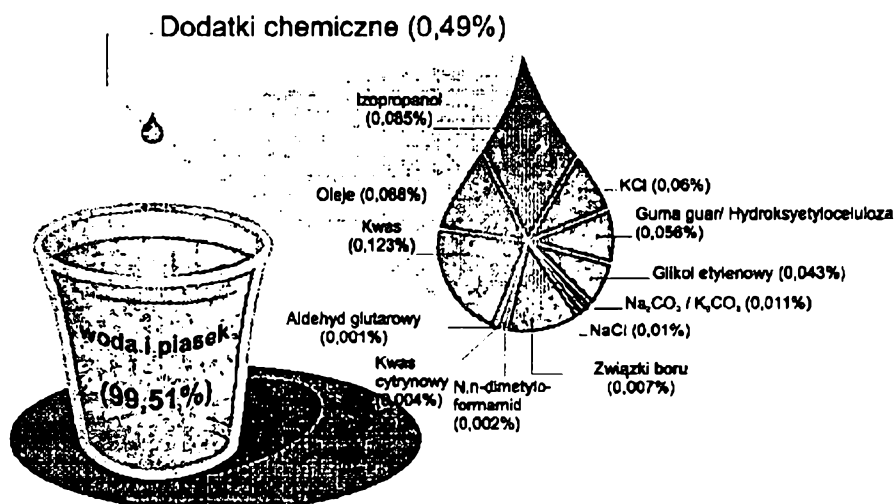
rzec. pat. Bogdan Niesiołędzki

PL 237402 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania płynu powrotnego po szczelinowaniu hydraulicznym, mający zastosowanie w przemyśle wydobywczym węglowodorów, w tym szczególnie gazu z formacji łupkowych. Spadek wydobywania węglowodorów konwencjonalnych po określonym czasie eksploatacji szybu można zatrzymać, a wydobywanie istotnie zwiększyć, stosując szczelinowanie hydrauliczne. Udostępnienie gazu i ropy z formacji łupkowych wymaga stymulacji złoża metodą szczelinowania, najczęściej hydraulicznego.

Stymulacja złoża rozpoczyna się kwasowaniem otworu, najczęściej poprzez pompowanie 15% roztworu kwasu solnego w celu oczyszczenia strefy przyodwiertowej z zanieczyszczeń mechanicznych, resztek płuczki wiertniczej, cementu lub w celu przywrócenia początkowej przepuszczalności strefy przyodwiertowej. W kolejnym etapie tłoczony jest roztwór wody i związków chemicznych, których zadaniem jest m.in. zmniejszenie pH płynu, przeciwdziałanie wytrącaniu się uwodnionych tlenków żelaza i uniemożliwienie rozwoju bakterii. Przykładowy skład płynu szczelinującego przedstawiono na Rysunku 1, a funkcje poszczególnych substancji chemicznych wchodzących w jego skład przedstawiono w Tabeli 1.



Rys. 1. Skład płynu do zabiegu hydraulicznego szczelinowania

Skład płynu do szczelinowania jest projektowany w odniesieniu do zidentyfikowanych w trakcie badań właściwości skały, zmienia się również w czasie operacji szczelinowania. Udział procentowy poszczególnych składników może zatem być inny dla różnych formacji skalnych. W wyniku działania naprężeń rozrywających większych od granicy wytrzymałości skały na rozrywanie, powstaje szczelina. Dalsze zatłaczanie cieczy powoduje propagację tej szczeliny. Po otwarciu szczeliny, do cieczy technologicznej dodawany jest materiał podsadzkowy (propant – piasek lub materiał ceramiczny o odpowiedniej granulacji i wytrzymałości mechanicznej), który wciska się w wytworzone szczeliny i uniemożliwia ich zamknięcie, tworząc jednocześnie drogi dla gazu dopływającego do otworu wydobywczego. Ostatnią fazą szczelinowania hydraulicznego jest płukanie odwiertu wodą, które pozwala na wymycie resztek piasku, skał, cementu lub związków chemicznych mogących blokować uwalnianie gazu ziemnego ze złoża.

Tabela 1

Substancje chemiczne wykorzystywane jako dodatki podczas zabiegu hydraulicznego szczelinowania oraz cel ich zastosowania

Typ dodatku	Główny składnik	Cel zastosowania
Propant	piasek kwarcowy, granulaty ceramiczne	Przeciwdziałają zamykaniu szczelin uzyskanych w skale złożowej
Kwas solny	HCl (15% roztwór wodny)	Udrażnia i oczyszcza strefę przyotworową
Biocydy	2,2-dibromo-3-nitrylopropionoamid	Uniemożliwiają lub ograniczają rozwój bakterii, w tym siarkowodorowych oraz zapobiegają zatykaniu szczelin
Polimer	hydroksypropyloguar, hydroksyetyloceluloza	Nadają odpowiednie właściwości reologiczne płynowi szczelinującemu
Preparat sieciujący	mieszanka związków boru, wodorotlenku sodu, glikolu etylenowego i wody	Tworzenie wiązań międzyłańcuchowych i kontrola właściwości reologicznych
Łamacz polimerów	nadsiarczan amonu	Obniżenie lepkości spolimeryzowanego płynu szczelinującego i umożliwienie jego powrotnego odzysku
Środki smarne	poliakryloamid, oleje mineralne	Obniżenie oporów tarcia
Preparaty kompleksujące żelazo	sodowa sól kwasu organicznego	Redukcja stopnia utlenienia Fe^{3+} do Fe^{2+} , przeciwdziałanie wytrącaniu się związków żelaza
Preparat zapobiegający pęcznieniu minerałów ilastych	kombinacja kopolimerów i mrówczanu potasu	Zapobieganie pęcznieniu smektytów i illitów
Kontrola poziomu pH	węglan sodu lub potasu	Utrzymanie pożądanego poziomu pH płynu szczelinującego
Inhibitor osadów	2-propen, amino-N-N-dimetylo-N-2-propenylochlorok, kopolimer, glikol etylenowy	Eliminacja zarodków krystalizacji – zapobieganie wytrącaniu się osadów
Związki powierzchniowo-czynne (ZPC)	mieszanka żywicy nonylofenolowej, środka powierzchniowo-czynnego, alkoholi i eteru monobutyloвого glikolu etylenowego, izopropanolu	Poprawa zwilżalności porów w skale, obniżanie napięcia powierzchniowego płynu szczelinującego ułatwiającego jego penetrację przez materiał porowaty
Inhibitor korozji	żywice aminowe, kwasy tłuszczowe i kalafoniowe, alkohole (porpargilowy, izopropylowy, metanol)	Zapobieganie korozji rur osłonowych odwiertu i instalacji napowierzchniowych

Specyfiką szczelinowania hydraulicznego jest wypływanie płynu powrotnego, zwanego także pozabiegowym (*flowback water*), z otworu wiertniczego po zakończeniu procesu szczelinowania hydraulicznego. Stanowi on od kilku do kilkudziesięciu procent płynu wcześniej wtłoczonego w celu przeprowadzenia szczelinowania hydraulicznego. Ponadto zawiera wyługowane substancje ze złoża, wodę złożową, metale ciężkie i radioizotopy, pochodzące z formacji łupkowych, a także substancje, które były używane do zwiercenia i usuwania korków w celu spowodowania przepływu gazu przez zdjęcie gradientu ciśnienia oraz usuwania zanieczyszczeń z otworu wiertniczego.

Płyn powrotny może zawierać oprócz składników użytych do sporządzenia cieczy szczelinującej dodatkowo: rozpuszczone związki stałe (TDS), składniki organiczne (węglowodory alifatyczne i aromatyczne), metale ciężkie, pierwiastki radioaktywne (rad, tor i uran) występujące w formacjach łupkowych. Sole nieorganiczne stanowią głównie chlorki, siarczany, bromki, sodu, potasu, wapnia, żelaza, magnezu, strontu, baru i innych metali ciężkich. Ich ilość i skład chemiczny zależą od miejscowych warunków geologicznych. W odniesieniu do zanieczyszczeń organicznych płyn powrotny zawiera lotne związki organiczne (LZO), przede wszystkim naftalen oraz substancje z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksylen). Stężenia LZO wynoszą powyżej 100 µg/dm³. Spośród lotnych związków organicznych występujących w płynie powrotnym wymienić można aceton i keton metylo-etylowy, mogące pochodzić z przemysłowych preparatów wykorzystywanych podczas zabiegu szczelinowania hydraulicznego, a także dwusiarczek węgla, który z racji tego, że jest wykorzystywany do syntezy niektórych polimerów obniżających tarcie wewnętrzne w płynie powrotnym, może być obecny jako pozostałość po ich otrzymaniu. Dodatkowo, metanowi w gazie ziemnym mogą towarzyszyć łatwo skraplające się homologi (kondensat).

Drugą grupę zanieczyszczeń organicznych stanowią średnio lotne związki organiczne m.in. anilina, acetofenon, 1-chloro-2-(2-chloroetoksy)etan, pirydyna, 4,6-dinitro-2-metylofenol. Mogą one być pochodnymi substancji, które dodaje się do płynu szczelinującego. Ponadto płyn pozabiegowy może zawierać pestycydy chloroorganiczne, fosforoorganiczne, alkohole (2-propanol, 1-butanol, etanol, metanol, n-propanol), glikole (propylenowy i etylenowy), kwasy organiczne (octowy, propionowy, butylowy), które obniżają pH, zapobiegając wytrącaniu się uwodnionych tlenków żelaza oraz gazy; azot, metan i siarkowodór.

Szacuje się, że na wykonanie jednego otworu o przeciętnej długości 1 km zużywa się od 5 do 20 tys. m³ wody. Tak znaczne ilości wykorzystywanej wody wymuszają prowadzenie zrównoważonej gospodarki wodnej i odpadowo-ściekowej. W celu ograniczenia zużycia zasobów wód użytkowych (wody powierzchniowe i podziemne) w przypadku ich niedoborów oraz ograniczenia objętości wytwarzanych ścieków istnieją możliwości powtórnego użycia części lub całości uzyskanego płynu pozabiegowego. Z ekonomicznego i środowiskowego punktu widzenia recykling jest najbardziej pożądaną formą zagospodarowania powracającego płynu. Zatem konieczne jest zastosowanie metod oczyszczania i ograniczenia ładunku substancji rozpuszczonych w celu doprowadzenia parametrów odzyskiwanych płynów pozabiegowych do takich wartości, które umożliwią powtórne ich zastosowanie, jako bazy lub dodatku do sporządzania płynu szczelinującego lub skierowania do oczyszczalni ścieków.

Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. z 2014 roku poz. 1800) zawiera szczegółowe regulacje dotyczące właściwości fizykochemicznych płynu powrotnego oraz wymagane parametry oczyszczonych ścieków.

Znane są sposoby wstępnego oczyszczania płynu powrotnego na drodze filtracji (układ szeregu stopni filtracyjnych umożliwiających stopniowe usuwanie zanieczyszczeń), koagulacji w połączeniu z flokulacją, sedymentacją, ultrafiltracją czy mikrofiltracją. Zanieczyszczenia węglowodorowe mogą być również usuwane metodami flotacji, sorpcji (pianki i maty sorpcyjne), separacji membranowej oraz biodegradacji substancji ropopochodnych z wykorzystaniem biopreparatów sporządzonych na bazie mikroorganizmów zdolnych do rozkładu tych zanieczyszczeń. W technologii odsalania płynu zastosowanie znajdują także metody termiczne oraz technologie membranowe.

Obecnie stosowane technologie oczyszczania płynu powrotnego nie są wystarczająco skuteczne w przypadku usuwania zanieczyszczeń organicznych, powodują głównie ich koncentrację na filtrach, generując odpady niebezpieczne. Stosowana i opisywana w literaturze separacja poprzez odwróconą osmozę jest kosztowna i w przypadku niedostatecznego usunięcia zanieczyszczeń organicznych pory membrany łatwo ulegają zatykaniu. Z drugiej strony wysoki poziom zasolenia płynu pozabiegowego

znacznie ogranicza wykorzystanie metod biologicznych w oczyszczaniu płynu powrotnego. W tym odniesieniu, niezwykle istotne jest wprowadzenie przyjaznej środowisku metody degradacji zanieczyszczeń organicznych trudno degradowalnych, obecnych w płynie powrotnym.

Z opisu patentowego US8318027B2 znany jest mobilny system do oczyszczania płynu powrotnego po szczelinowaniu hydraulicznym. Układ składa się z odstojnika i wirówki, które w pierwszej kolejności pozwalają na odzysk płuczki wiertniczej, płynu przed dalszym etapem oczyszczania, odzysk barytu oraz usuwanie osadów i zawiesin łatwo opadających. Płuczka wiertnicza lub płyn powrotny poddawane oczyszczaniu według sposobu opisanego w wynalazku tłoczone są do zbiornika z generatorem ultradźwięków i systemem ozonowania. W kolejnym etapie ciecz technologiczna kierowana jest do wirówki i pompowana do systemu filtrów piaskowych, w celu usunięcia cząstek stałych. Następnie płyn kierowany jest na system filtrów z węglem aktywowanym, gdzie powinny być usuwane związki organiczne.

Z opisu patentowego US8715498B2 znany jest sposób oczyszczania wody o wysokim parametrze TDS (30000 mg/dm^3), szczególnie cieczy technologicznych w przemyśle naftowym. W sposobie według wynalazku opisano oczyszczanie zaolejonego płynu powrotnego po szczelinowaniu, który obejmuje trzy główne etapy: podczyszczania, flokulacji i separacji. W pierwszym etapie ciecz technologiczna pompowana jest przez układ podczyszczania składający się z elementów napowietrzających, umożliwiających flotację zanieczyszczeń olejowych oraz zawiesin łatwo opadających. W kolejnym etapie oczyszczany płyn mieszany jest z wodorotlenkiem sodu i/lub węglanem sodu, i/lub wapnem tak, aby pH oczyszczanej cieczy wynosiło 11. W opisanych warunkach następuje wytrącanie większości wodorotlenków i/lub węglanów metali ciężkich. Następnie ciecz kierowana jest do odstojnika. Oczyszczana ciecz jest recykulowana w obiegu zamkniętym trzech zbiorników z różną prędkością przepływu płynu, co może wpływać na łatwiejsze wytrącanie metali w wyniku efektu zarodkowania. Kolejnym etapem oczyszczania jest separacja zanieczyszczeń, która przeprowadzana jest w wirówce szybkoobrotowej.

Z dokumentacji wynalazku US2011/O259761 A1 znany jest sposób podczyszczania płynu powrotnego z wykorzystaniem metody elektrochemicznej połączonej z usuwaniem twardości węglanowej. Płyn powrotny rozcieńczony pompowany jest do komory elektrochemicznej, gdzie na katodzie, w trakcie nasycania roztworu dwutlenkiem węgla, dyspergowanym w cieczy technologicznej, zachodzi wytrącanie węglanu wapnia. Następnie stosowany jest generator ultradźwięków, który powoduje kawitację cząsteczek CO_2 , rozrywanie wiązań w łańcuchach węglowodorowych i lokalny wzrost temperatury. Opcjonalnie może być również dyspergowany w płynie powrotnym ozon, w celu usunięcia mikroorganizmów chorobotwórczych, utleniania zanieczyszczeń organicznych oraz metali np. żelaza do tlenków i wodorotlenków.

Z kolei z dokumentacji zgłoszeniowej US2014/0124453A1 znany jest sposób podczyszczania płynu powrotnego po szczelinowaniu hydraulicznym z wykorzystaniem metod chemicznych (koagulacja, flokulacja, redukcja jonów metali). W pierwszym etapie do oczyszczanego płynu powrotnego dodawany jest utleniacz (korzystnie ClO_2) i przeprowadzana jest korekta pH do zakresu pomiędzy 7.5–8.5. Następnie zachodzi flokulacja poprzez dodawanie jonów siarczanowych (Na_2SO_4), węglanowych (Na_2CO_3) oraz przynajmniej jednego odczynnika flokulacyjnego (głina bentonitowa, chlorek poliglinowo-żelazowy) w celu wytrącenia siarczanów i/lub węglanów metali z płynu powrotnego. W kolejnym etapie do podczyszczanego płynu powrotnego dodawany jest wodorotlenek wapnia w celu korekty pH do zakresu od 10 do 11 oraz dodatek przynajmniej jednego odczynnika flokulacyjnego, które pozwalają na wytrącenie tlenków lub siarczanów metali. Następnie do oczyszczanego płynu dodawany jest kwas solny w celu korekty pH do poziomu pomiędzy 7–8. Usuwanie zanieczyszczeń stałych ze strumienia oczyszczanej cieczy zachodzi na filtrach workowych. W sposobie opisanym w niniejszym wynalazku filtr zastosowany po pierwszym etapie oczyszczania usuwa wytrącone tlenki metali takich jak; FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , BaSO_4 , SrSO_4 , podczas, gdy na drugim filtrze usuwany jest głównie CaSO_4 .

Z opisu zgłoszenia US2015/0060369A1 znany jest mobilny system oczyszczania płynu powrotnego i/lub cieczy technologicznej. Układ składa się ze zbiornika przelewowego, reaktora, w którym zachodzą flokulacja i koagulacja oraz co najmniej dwóch osadników, spośród których co najmniej jeden połączony jest ze zbiornikiem przelewowym. Zastrzeżono konstrukcję poszczególnych zbiorników, składających się na mobilną instalację separacji olejów, zanieczyszczeń organicznych z cieczy technologicznych. W pierwszym etapie płyn powrotny lub ciecz technologiczna są filtrowane w celu usunięcia zanieczyszczeń stałych. Następnie w reaktorze zaopatrzonym w system przegród, zachodzi proces koagulacji. Każda z przegród zbiornika zaopatrzona jest w tzw. „ramię”, które umożliwia

łatwiejszą separację cząstek stałych z oczyszczanego płynu. Według sposobu opisanego w wynalazku, przegrody są różnej wysokości. Przegroda położona bliżej wlotu jest krótsza od przegród położonych po przeciwnej stronie, dzięki czemu ciecz w zbiorniku przepływa w sposób kaskadowy. Ciecz po opuszczeniu zbiornika mieszana jest z odczynnikami flokulacyjnymi i w kolejnym zbiorniku z systemem przegród poddawana separacji i oczyszczaniu. Po opuszczeniu drugiego zbiornika z przegrodami oczyszczana ciecz pompowana jest do osadnika z przegrodami, a następnie do drugiego osadnika. Oczyszczona ciecz może być magazynowana i mieszana z odpowiednimi biocydami i innymi związkami chemicznymi.

Z opisu patentowego CN102161536 B znany jest sposób oczyszczania płynu powrotnego z zastosowaniem zaawansowanej techniki utleniania w układzie O_3/TiO_2 . Pierwszym etapem oczyszczania jest koagulacja, w trakcie której pH płynu powrotnego powinno wynosić 8–12. Następnie dodawane są utleniacze: $KMnO_4$, ClO_2 i/lub $HClO_4$ i ciecz technologiczna mieszana jest przez czas od 0,5 do 2 h, po czym poddawana filtracji. W kolejnym etapie do płynu powrotnego dodawane są nadtlenek wodoru i siarczan żelaza (II). Mieszanie prowadzone jest przez czas od 2 do 10 h. W drugim etapie koagulacji dodawane jest od 10 do 50 mg/dm^3 koagulantu. Czas sedymentacji powinien wynosić od 0,5 do 2 godzin, zaś pH cieczy powinno zawierać się w zakresie od 8 do 12. Po drugim etapie koagulacji w płynie dyspergowany jest ozon w ilości od 300 do 1000 mg/dm^3 . Dodatkowo w reaktorze, w którym zachodzi utlenianie zanieczyszczeń organicznych może znajdować się złożo z tlenkiem tytanu (IV) osadzonym na $MnO \cdot Al_2O_3$ lub Fe_2O_3 . Końcowy etapem jest filtracja fotokatalizatora.

Z dokumentacji zgłoszeniowej WO2013148615A1 znany jest sposób usuwania z płynu powrotnego metali Ca, Ba, Mg, Sr. W pierwszym etapie płyn powrotny mieszany jest z solą kwasu siarkowego i/lub solą kwasu węglowego. Następnie powstały osad węglanów i siarczanów metali oddzielany jest poprzez krystalizację. Część płynu zawierającego mniejsze kryształy zawracana jest do krystalizatora w celu zarodkowania kolejnej porcji oczyszczanego płynu zawierającego kationy metali i sole siarczanów. Metoda pozwala na usunięcie po pierwszym etapie krystalizacji do 95% zawiesin obecnych w płynie powrotnym.

Z opisu zgłoszeniowego US4927543A znany jest sposób oczyszczania ścieków metodą flokulacji obciążonej w instalacji Actiflo. W pierwszym etapie oczyszczania ciecz pozabiegowa poddawana jest koagulacji z użyciem siarczanu żelaza (II), siarczanu glinu i/lub chlorku żelaza (II). W zbiorniku z mieszałem wiostowym dozowany jest mikropiasek o wielkości ziaren od 20 do 200 μm w ilości od 1 g/dm^3 do 4 g/dm^3 oraz flokulant (polielektrolit). W kolejnym etapie zachodzi agregacja cząstek zanieczyszczeń. W osadniku, w jego górnej części, umieszczono moduły płytowe złożone z płyt nachylonych pod kątem 60° , które umożliwiają separację zanieczyszczeń z klarowanej cieczy pozabiegowej. Osad z mikropiaskiem kierowany jest do oczyszczania w bateriach cyklonów. Zregenerowany mikropiasek zawracany jest z powrotem do procesu oczyszczania cieczy pozabiegowej.

Z opisu patentowego US8734650B2 znany jest sposób oczyszczania cieczy pozabiegowej po szczelinowaniu hydraulicznym, według którego po separacji z płynu powrotnego fazy gazowej, ciecz technologiczna poddawana jest koagulacji korzystnie z zastosowaniem chlorku żelaza (II), a następnie stosowana jest korekta pH, korzystnie do wartości 6,7 za pomocą kwasu siarkowego (VI). Dodatek koagulantu oraz H_2SO_4 umożliwia wytrącenie metali ciężkich strontu i baru, w postaci siarczanów, jak również separację olejów, części zanieczyszczeń organicznych, zawiesin ze strumienia oczyszczanej cieczy w procesie flotacji ciśnieniowej. Węglowodory aromatyczne usuwane są w instalacji ekstrakcji membranowej. Następnie pozostałe zanieczyszczenia organiczne w strumieniu cieczy technologicznej ulegają degradacji w etapie oczyszczania biologicznego z zastosowaniem bioreaktora membranowego. Końcowym etapem oczyszczania jest instalacja odwróconej osmozy.

Z opisu zgłoszeniowego US2007/0102359A1 znany jest sposób oczyszczania cieczy pozabiegowej, w którym w pierwszym etapie stosowane jest napowietrzanie strumienia cieczy, korekta pH do zakresu od 6 do 8. Opcjonalnie może być zastosowane utlenianie zanieczyszczeń za pomocą związków chemicznych o potencjale utleniającym poniżej 2 V (nadtlenek wodoru, związki chloru, jodu, tlen) i/lub z zastosowaniem promieniowania ultrafioletowego. W kolejnym etapie zachodzi filtracja zanieczyszczeń za pomocą filtrów tkaninowych i/lub ziemnych. Następnie przeprowadzana jest adsorpcja zanieczyszczeń na powierzchni porowatej zeolitów, filtrów z węglem aktywowanym i/lub filtrów polipropylenowych. Na tym etapie oczyszczania pH cieczy powinno wynosić w zakresie od 4 do 10. Pozostałe zanieczyszczenia organiczne utleniane są z wykorzystaniem utleniaczy o potencjale utleniającym powyżej 2 V, takich jak rodniki hydroksylowe wytwarzane w wyniku naświetlania promieniowaniem UV cieczy technologicznej, przebiegu reakcji fotokatalitycznej w naświetlanej mieszaninie ścieków i/lub ozonowania

ww. cieczy. Następnie zachodzi filtracja z zastosowaniem mikrofiltrów o wielkości porów od 2000 do 10000 Å, ultrafiltracja na filtrach o wielkości porów od 100 do 1000 Å oraz nanofiltracja. W celu zmniejszenia stopnia zasolenia cieczy w końcowym etapie opcjonalnie stosowana jest filtracja molekularna lub odwrócona osmoza.

Z dokumentacji wynalazku US2008/0058576A1 znany jest sposób oczyszczania cieczy technologicznej i jej ponownego wykorzystania jako komponentu cieczy szczelinującej. W pierwszym etapie oczyszczania zachodzi separacja grawitacyjna olejów i smarów. Następnie ciecz technologiczna kierowana jest do etapu beztlenowego biologicznego oczyszczania. W kolejnym etapie zachodzi utlenianie zanieczyszczeń organicznych oraz ich flotacja ciśnieniowa ze strumienia oczyszczanej cieczy. Opcjonalnie stosowany jest dodatek koagulantów i flokulantów przed właściwą flotacją zanieczyszczeń organicznych. Końcowym etapem oczyszczania jest filtracja za pomocą filtrów piaskowych. Oczyszczona ciecz pozabiegowa może być ponownie wykorzystana do sporządzenia płynu szczelinującego lub po zastosowaniu biologicznego oczyszczania, w trakcie którego usuwane są obecne w cieczy zanieczyszczenia organiczne (głównie alkohol metylowy i kwasy karboksylowe) może być ponownie wprowadzona do środowiska. W celu zmniejszenia stopnia zasolenia cieczy stosowana jest odwrócona osmoza. Końcowym etapem oczyszczania jest usuwanie boru za pomocą filtrów z żywicą jonowymienną.

Z opisu zgłoszeniowego US2008/0135478A1 znany jest sposób oczyszczania ścieków i cieczy technologicznej zawierającej wysokie stężenie związków organicznych, bor, krzem oraz zawiesiny. W sposobie opisanym według wynalazku oczyszczana ciecz jest odgazowywana, a następnie poddawana chemicznemu podczyszczaniu z zastosowaniem koagulantów i/lub polimerów wapna i/lub sody i/lub tlenku magnezu (II), korygując pH do wartości powyżej 10.5. Następnie ciecz technologiczna jest filtrowana i kierowana na wymianę jonową z zastosowaniem kationitu sodowego i ponownie filtrowana na filtrach kasetowych w celu usunięcia zanieczyszczeń organicznych boru i krzemu. Końcowym etapem oczyszczania jest system odwróconej osmozy usuwający pozostałe zanieczyszczenia organiczne.

Natomiast z opisu zgłoszeniowego US2011/0233143A1 znany jest sposób oczyszczania płynu powrotnego i mobilny układ do realizacji tego sposobu oczyszczania, w trakcie którego oczyszczana ciecz pozabiegowa poddawana jest działaniu ultradźwięków i jednocześnie ozonowana. Następnie płyn powrotny jest wirowany w celu separacji zawiesin i filtrowany z użyciem filtrów piaskowych. W kolejnym etapie zachodzi filtracja na węglu aktywowanym umożliwiającą usunięcie pozostałych zanieczyszczeń organicznych i śladowych ilości ozonu. W odmianie sposobu według wynalazku płyn powrotny przed wirowaniem poddawany jest koagulacji za pomocą siarczanu glinu oraz naświetlany promieniowaniem UV o długości fali 184 nm w celu rozkładu zanieczyszczeń organicznych. Następnie płyn powrotny jest oczyszczany na węglu aktywowanym i filtrach z odwróconą osmozą.

Z dokumentacji zgłoszeniowej US2012/0325469A1 znany jest sposób oczyszczania cieczy technologicznej i płynu powrotnego po operacjach wydobywania węglowodorów i urządzenie do realizacji tego sposobu. Układ do oczyszczania płynu powrotnego lub cieczy technologicznej może zostać zainstalowany bezpośrednio na wiertni. Układ oczyszczania składa się z modułów usuwania zanieczyszczeń organicznych (olejów), dwóch modułów usuwania metali, w tym żelaza oraz modułu odsalania (np. usuwania siarczanów).

Z dokumentacji zgłoszeniowej US2013/0213893A1 znany jest system i metoda do oczyszczania cieczy technologicznej zasolonej oraz płynu powrotnego, w którym w pierwszym etapie oczyszczania zachodzi filtracja pozwalająca na separację piasku i zanieczyszczeń stałych. Następnie przeprowadzana jest separacja olejów i filtracja zawiesin. Kolejnym etapem oczyszczania płynu powrotnego jest usuwanie węglowodorów metodą koalescencji w złożu wypełnionym kulkami z żywicą hydrofobową umożliwiającą adsorpcję zanieczyszczeń olejowych oraz separacja membranowa usuwająca wolny olej i zanieczyszczenia z grupy BTEX. Lotne zanieczyszczenia organiczne oraz siarkowodór usuwane są metodą odpędzania poprzez napowietrzanie strumienia oczyszczanego płynu. Metale ciężkie i rozpuszczone jony usuwane są na żywicach kopolimerowych styren/diwinylobenzen z grupami funkcyjnymi iminodioctowymi lub makrosiatkowym polimerze z grupami funkcyjnymi tiolowymi. W celu usunięcia boru z oczyszczanego płynu pozabiegowego korzystnie stosowane są żywice z grupami funkcyjnymi N-metyloglukaminy, które selektywnie wiążą bor. Następnie metale mogą być wytrącane w trakcie regeneracji żywicy za pomocą wodorotlenku. W celu usunięcia pozostałych zanieczyszczeń organicznych stosowane są utleniacze takie jak: chlor, ozon, nadtlenek wodoru i in. W odmianie sposobu opisanego w wy-

nalazku płyn powrotny poddawany jest dalszym etapom oczyszczania na filtrach ciśnieniowych odwróconej osmozy, w celu usunięcia kationów sodu i chlorków. Odsalanie cieczy obejmuje jej odgazowanie m.in. na membranach polidimetylosilikonowych.

W opisanych sposobach oczyszczania płynu powrotnego po szczelinowaniu hydraulicznym twórcy przedstawiają sposoby usuwania metali z grupy berylowców, metali ciężkich oraz związków organicznych w wyniku flotacji, koagulacji, utleniania. Opisane rozwiązania nie pozwalają na całkowitą mineralizację zanieczyszczeń organicznych trudno degradowalnych w czasie akceptowalnym w warunkach przemysłowych. Większość z przedstawionych rozwiązań zakłada wyłącznie separację zanieczyszczeń organicznych, w wyniku czego generowany jest osad stanowiący odpad niebezpieczny. Ponadto, żadna z tych metod nie ogranicza w sposób istotny odprowadzania do środowiska związków trudno degradowalnych, będących najczęściej ksenobiotykami, a stanowiącymi jedno z największych zagrożeń w odniesieniu do jakości wody pitnej.

Zastosowanie ozonowania związane jest z wysokim kosztem procesu z uwagi na zapotrzebowanie na energię elektryczną, natomiast w opisie dokumentacji CN102161536 B z wykorzystaniem tlenku tytanu (IV) do oczyszczania płynu powrotnego nie nawiązano do konieczności wskazania źródła promieniowania, dlatego w opisanych warunkach nie może przebiegać proces fotokatalityczny, w którym generowane są rodniki hydroksylowe lub inne reaktywne formy tlenu zdolne do rozkładu zanieczyszczeń organicznych. W rozwiązaniu przedstawionym w zgłoszeniu US2007/0102359A1 stosowany jest układ fotokatalityczny na bazie niedomieszkowanego tlenku tytanu (IV) naświetlanego promieniowaniem UV do rozkładu zanieczyszczeń organicznych. Obecnie w celu zwiększenia efektywności przebiegu reakcji fotokatalitycznej (skrócenia czasu prowadzenia procesu) oraz zastosowania mniej energochłonnych źródeł światła emitujących promieniowanie UV-Vis lub Vis stosuje się domieszkowanie półprzewodników za pomocą niemetali, jonów metali, nanocząstek metali grup przejściowych oraz metali szlachetnych.

Płyn pozabiegowy jest specyficzną matrycą, istotnie różniącą się składem od ścieków przemysłowych, ze składowisk i innych wód poprocesowych. Przede wszystkim cechuje go wysokie zasolenie, zawartość metali, w tym metali ciężkich, które trzeba usunąć oraz może zawierać substancje toksyczne z punktu widzenia metod biologicznych, najczęściej stosowanych do oczyszczania ścieków. W trakcie prac naukowo-badawczych prowadzonych w Politechnice Gdańskiej, analizie poddawano płyn pozabiegowy z odwiertów gazu w formacjach łupkowych w Basenie Bałtyckim. Wyniki tych analiz naprowadziły na rozwiązanie dotyczące oczyszczania płynu powrotnego, w którym zastosowanie znajdują metody fotokatalityczne wykorzystujące promieniowanie z zakresu UV-Vis w połączeniu z oczyszczaniem biologicznym oraz wykorzystanie metanu pochodzącego z tego płynu dla celów odpedzania lotnych związków organicznych oraz substancji gazowych. Zastosowanie metod fotokatalitycznych, w których jako fotokatalizatora użyto domieszkowanego i/lub modyfikowanego tlenku tytanu (IV) do oczyszczania płynu pozabiegowego, umożliwiło całkowitą mineralizację substancji organicznych do tlenku węgla (IV) i wody.

W metodach fotokatalitycznych (z zastosowaniem półprzewodników oraz promieniowania z zakresu UV-Vis) zachodzi degradacja zanieczyszczeń za pomocą rodników hydroksylowych i/lub reaktywnych form tlenu wytwarzanych na powierzchni fotokatalizatora pod wpływem promieniowania UV-Vis. W reakcjach fotokatalitycznych stosowane są tlenki metali (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3) oraz siarczki, selenki i tellurki metali (CdS , ZnS , CdSe , CdTe). Z przebadanych półprzewodników, TiO_2 wykazuje najwyższą aktywność w reakcji fotokatalizy. Co więcej, tlenek tytanu (IV) charakteryzuje się szeregiem zalet, takich jak: relatywnie niska cena, wysoka stabilność chemiczna oraz wysoki potencjał utleniający fotogenerowanych dziur. W Tabeli 2 przedstawiono wybrane związki organiczne z różnych grup obecne w płynie powrotnym po szczelinowaniu hydraulicznym i ich podatność na rozkład z wykorzystaniem metod fotokatalitycznych.

Tabela 2

Zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne obecne w płynie powrotnym podatne na degradację z wykorzystaniem metod fotokatalitycznych

Rodzaj zanieczyszczenia	Badane parametry	Komentarz
Glikol etylowy, glikol propylowy	OWO	Całkowitą degradację zaobserwowano po 3h naświetlania. Stwierdzono, że glikole ulegają utlenianiu, zaś końcowymi produktami degradacji są CO ₂ i H ₂ O. Głównym produktem pośrednim degradacji jest aldehyd mrówkowy. Szybkość degradacji zależy od pH.
Kwas cytrynowy, kwas szczawiowy	Mineralizacja ChZT	Po 60 minutach naświetlania degradacji uległo 98% kwasu szczawiowego. Dodatek 0,1M H ₂ O ₂ wpływa na wzrost szybkości degradacji zanieczyszczeń organicznych. W układzie UV/H ₂ O ₂ mineralizacja zanieczyszczeń organicznych nastąpiła po 20 minutach naświetlania.
Benzen, toluen, etylobenzen	Mineralizacja ChZT	Najwyższy spadek wartości ChZT wynoszący 90% zaobserwowano po 4h naświetlania.
Alkohole wyższe, ketony	Mineralizacja OWO	Po 30 min. Naświetlania degradacji uległo 90% 1,7,7-trimetylodicyklo-(1,2,2)-heptan-2-onu.
Kwas benzoesowy	OWO	Do analizy efektywności degradacji kwasu benzoesowego w wodzie zastosowano reaktor w skali pilotażowej. Zaobserwowano całkowitą degradację po 3h naświetlania. Dodawanie niewielkich ilości nadtlenu wodoru (10 cm ³ H ₂ O ₂) wpływa na zwiększenie efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych z 30% do 83% po czasie 1h naświetlania.
Fenole	Mineralizacja	Zaobserwowano całkowitą degradację po czasie 90 minut.
Woda zanieczyszczona produktami ropopochodnymi	ChZT	Zaobserwowano spadek wartości ChZT w czasie naświetlania. Po czasie 30, 60 i 120 minut zaobserwowano redukcję wartości ChZT o 80%, 88% i 93% po czasie 30, 60 i 120 min.

Podczas naświetlania półprzewodnika promieniowaniem o dostatecznej energii (większej od szerokości pasma wzbronionego danego półprzewodnika), foton (hv) może spowodować przeniesienie elektronu (e⁻) z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, zostawiając lukę elektronową (dziurę – h⁺) w paśmie walencyjnym. Minimalna energia dla TiO₂, która jest potrzebna do wzbudzenia elektronu i w konsekwencji do wygenerowania dziury w paśmie walencyjnym (E_g) ma wartość około 3,1 eV dla anatazu i 3,2 eV dla rutyli, co odpowiada kwantowi promieniowania o długości fali 388 nm. TiO₂ może więc być aktywowany w zakresie promieniowania UVA (300–388 nm). W celu wykorzystania części widzialnej spektrum promieniowania słonecznego stosowane są procedury modyfikacji półprzewodnika za pomocą niemetali i/lub metali.

Potencjał redoks fotogenerowanych dziur wynosi +2,53 V w stosunku do standardowej elektrody wodorowej (SHE) w roztworze o pH 7. W reakcji fotogenerowanych dziur z cząsteczkami wody mogą powstawać rodniki hydroksylowe (•OH), których potencjał utleniający jest tylko nieznacznie niższy, jakkolwiek w obydwu przypadkach wyższy od potencjału utleniającego ozonu. Potencjał redoks

elektronów pasma przewodzenia wynosi $-0,52$ V, co jest wystarczające do redukcji cząsteczki tlenu do O_2^- lub do H_2O_2 .

Tlenek tytanu (IV) może być stosowany do biodegradacji węglowodorów alifatycznych, aromatycznych (m.in. BTEX), związków chloroorganicznych, alkoholi, kwasów organicznych, pestycydów takich jak dikloran, propyzamid, triadimefon, chlorpyrifos, pyretryna oraz związków powierzchniowo czynnych takich jak fosforan dodecyli polioksyetylonowanego, benzosulfonian sodu czy dodecylo siarczan sodu i innych. Ponadto pod wpływem promieniowania o odpowiedniej długości fali i przy odpowiedniej wartości pH jony chlorkowe obecne w dużej ilości w płynie pozabiegowym mogą tworzyć kompleksy powierzchniowe z TiO_2 ($\{TiOH\}$ reprezentuje zhydratowaną powierzchnię TiO_2), zgodnie z równaniem reakcji (1)



które następnie pełnią rolę akceptorów dziur elektronowych (2):



W rezultacie tworzą się rodniki chlorkowe, które posiadają potencjał utleniający $+2,47$ V, umożliwiając utlenianie związków organicznych.

Sposób oczyszczania płynu pozabiegowego (powrotnego) po szczelinowaniu hydraulicznym polegający na przeprowadzaniu w kolejnych etapach procesów flotacji, koagulacji, utleniania, filtracji i fotokatalizy charakteryzuje się według wynalazku tym, że flotację przeprowadza się, wtłaczając do fazy ciekłej fazę gazową zawierającą gaz hydrofobowy, korzystnie metan, który odpędza lotne związki organiczne oraz substancje gazowe. Pozwala to na odpowiednie rozwinięcie powierzchni właściwej cieczy w takim stopniu, aby utworzyć układ zdyspergowanej fazy gazowej-fazy ciekłej. Następnie za pomocą kwasu siarkowego (VI) i/lub węglanu sodu koryguje się pH płynu do wartości od 6,5 do 8,5, korzystnie 6,8–7,5, po czym przeprowadza się proces koagulacji z dodatkiem chlorku poliglinowo-żelazowego i/lub chlorku żelaza (II), i/lub siarczanu żelaza (II), i/lub chlorku glinu (III), i/lub siarczanu żelaza (III) utrzymując pH mieszaniny. Wytrącające się osady separuje się na drodze sedymentacji lub filtracji, a następnie pozostały płyn poddaje się odsalaniu lub rozcieńczaniu wodą. Uzyskaną mieszaninę poddaje się oczyszczaniu biologicznemu i następnie utlenianiu fotokatalitycznemu lub, jeżeli płyn powrotny zawiera związki mogące dezaktywować osad czynny, utlenianiu fotokatalitycznemu i następnie oczyszczaniu biologicznemu. Jako fotokatalizator stosuje się półprzewodnik zawierający ditlenek tytanu modyfikowany i/lub domieszkowany metalami szlachetnymi, i/lub metalami półszlachetnymi w ilości od 0,01 do 10% wagowych, korzystnie od 0,01 do 1% części wagowych, w formie monometalicznej lub bimetalicznej.

Korzystnie w procesie flotacji faza ciekła i faza gazowa znajdują się w ruchu wirowym, przy czym co najmniej połowę strumienia objętości fazy gazowej utrzymuje się w obiegu kołowym, zaś tym większy strumień gazu zawraca się im większa jest zawartość zdyspergowanej fazy olejowej w płynie powrotnym.

Korzystnie w procesie flotacji stosuje się metan uprzednio odzyskany z płynu powrotnego.

Korzystnie jako metale szlachetne stosuje się metale z grupy platyna i/lub pallad, i/lub srebro, jako metal półszlachetny stosuje się miedź, a jako niemetale stosuje się azot lub jod.

Korzystnie w procesie utleniania fotokatalitycznego dodaje się nadtlenek wodoru i/lub ozon.

Korzystnie jako fotokatalizator stosuje się nanokompozyt $Fe_3O_4@SiO_2/TiO_2/Cu$.

Fotokatalizatorem wykorzystywanym do degradacji zanieczyszczeń organicznych jest półprzewodnik zawierający TiO_2 , wykazujący aktywność fotokatalityczną pod wpływem promieniowania z zakresu UV i Vis oraz znacznie wyższą efektywność w reakcjach utleniania w porównaniu do komercyjnych fotokatalizatorów TiO_2 . Wyższa efektywność degradacji zanieczyszczeń uzyskana jest w wyniku modyfikacji i/lub domieszkowania półprzewodnika. Do modyfikacji powierzchni TiO_2 , korzystnie wykorzystywane są metale szlachetne: platyna i/lub pallad, i/lub srebro, i/lub metale półszlachetne, korzystnie miedź, tworząc odpowiednio struktury monometaliczne lub bimetaliczne na powierzchni półprzewodnika. Metale te wykazują zdolność absorpcji promieniowania widzialnego na skutek istnienia powierzchniowego plazmonu. Modyfikacja nanocząstkami metali pozwala na generowanie większej ilości rodników HO^\cdot , anionorodników tlenowych, w porównaniu do niemodyfikowanego TiO_2 lub domieszkowanego barwnikami, czy niemetalami. Metale szlachetne osadzone na powierzchni półprzewodnika najbardziej efektywnie zwiększają wydajność reakcji fotokatalitycznej, skracając czas prowadzenia procesu nawet 3-krotnie, w przypadku odpowiednio dobranych procedur modyfikacji, rodzajów i zawartości metali. Jeśli stosuje się fotokatalizatory heterogeniczne zawierające metal, jego zawartość będzie wynosiła od 0,01 do 10% wagowych, korzystnie od 0,01 do 1% wagowych. Fotokatalizator można uzyskać również w efekcie połączenia domieszkowania struktury TiO_2 niemetalem, na przykład azotem lub jodem oraz

modyfikacji powierzchniowej metalem szlachetnym, korzystnie platyną lub palladem. Domieszkowanie niemetalem oraz modyfikacja za pomocą nanocząstek metalu zmniejsza rekombinację par elektron-dziura oraz zwiększa absorpcję promieniowania z zakresu widzialnego.

Fotokatalizator może także stanowić mieszaninę nanocząstek tlenku tytanu (IV) w postaci anatazu i rutylu lub występować w postaci nanokompozytu z innym półprzewodnikiem o wartości energii pasma wzbronionego poniżej 3,1 eV. Sposoby modyfikacji opisane są bliżej w przykładach wynalazku.

W przypadku, gdy płyn pozabiegowy będzie zawierać związki mogące dezaktywować osad czynny na etapie biologicznego oczyszczania ścieków, takie jak pestycydy chloroorganiczne, fosforoorganiczne, węglowodory aromatyczne, związki aryłowe itp., sposób oczyszczania płynu powrotnego będzie charakteryzował się tym, że po etapie utleniania za pomocą związków chemicznych o potencjale utleniającym poniżej -2 V zachodzi proces fotokatalityczny, w trakcie którego substancje toksyczne są degradowane do prostszych związków organicznych podatnych na rozkład biologiczny takich jak kwasy karboksylowe, aldehydy, alkohole i inne. Oczyszczony płyn powrotny po etapie odsalania lub opcjonalnie rozcieńczenia może być kierowany do oczyszczania biologicznego, umożliwiając dalsze efektywne zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń organicznych lub przekazany do oczyszczalni ścieków komunalnych.

Zastosowanie fotokatalitycznych procesów utleniania przed etapem biologicznego oczyszczania zapobiega obniżeniu efektywności metod biologicznych poprzez rozkład obecnych w płynie związków o charakterze toksycznym dla mikroorganizmów osadu czynnego lub innych organizmów wykorzystywanych na etapie biologicznego oczyszczania ścieków.

Sposób według wynalazku można realizować w reaktorze fotokatalitycznym zawieszinowym lub układzie fotokatalitycznym zawierającym warstwę półprzewodnika, przez którą przepływa ruchem laminarnym ciecz poddawana oczyszczaniu, naświetlana promieniowaniem z zakresu UV-Vis, a więc zarówno można wykorzystać promieniowanie słoneczne, jak i system diod LED emitujących promieniowanie bliskiego nadfioletu i światła widzialnego. Klarowana ciecz jest utleniana w układzie fotokatalitycznym (Pt-TiO₂ i/lub Pt/N-TiO₂) z dodatkiem nadtlenu wodoru. Pod wpływem naświetlania promieniowaniem UV-Vis zachodzi mineralizacja związków organicznych, a następnie przeprowadzana jest separacja cząstek fotokatalizatora.

Proces może być uzupełniony elektrodializą, w której stosuje się membrany jonowymiennie (kationowe i/lub anionowe) umieszczone w polu elektrycznym, co pozwala na transport anionów i/lub kationów zawartych w wodzie zasolonej. W porównaniu z innymi technikami membranowymi (np. odwrócona osmoza) elektrodializa charakteryzuje się niższą podatnością membran elektrodialitycznych na blokowanie wskutek zanieczyszczenia substancjami nieorganicznymi bądź organicznymi. Końcowym etapem oczyszczania jest biologiczny rozkład zanieczyszczeń.

Płyn pozabiegowy zawierający zanieczyszczenia trudno degradowalne kierowany jest do układu fotokatalitycznego zawierającego tlenek tytanu (IV) domieszkowany niemetalem i/lub metalem osadzony na powierzchni magnetytu pokrytego warstwą tlenku krzemu (IV), korzystnie o wielkości cząstek od 1 do 100 nm lub innej substancji o wymiarach nanometrycznych wykazujących właściwości magnetyczne.

Następnie zachodzi separacja magnetyczna nanocząstek fotokatalizatora i ich zawracanie do procesu utleniania zanieczyszczeń organicznych. Końcowym etapem oczyszczania jest rozcieńczenie strumienia zanieczyszczeń (zawierających jony nieorganiczne) i biologiczny rozkład zanieczyszczeń lub przekazanie płynu do oczyszczalni ścieków z blokiem biologicznego oczyszczania.

Wynalazek jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania i na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat ideowy sposobu oczyszczania płynu pozabiegowego, a fig. 2 przedstawia schemat ideowy sposobu oczyszczania płynu pozabiegowego zawierającego zanieczyszczenia mogące dezaktywować osad czynny.

Przykład I

Płyn pozabiegowy o składzie przedstawionym w Tabeli 3, zawierający rozpuszczone sole, składniki organiczne (węglowodory alifatyczne i aromatyczne, w tym benzen, toluen ksylen), metale ciężkie, lotne związki organiczne poddawany jest odpędzaniu w reaktorze z wirującą warstwą cieczy.

Tabela 3

Charakterystyka płynu powrotnego z formacji łupkowej Basenu Bałtyckiego, 1 dzień po szczelinowaniu, odwiert I

Parametr	Jednostka	Zawartość zanieczyszczeń w płynie powrotnym
zawiesina ogólna	mg/dm ³	1115
stałe związki rozpuszczone	mg/dm ³	80
Mętność	NTU	218
OWO	mg/dm ³	269
ChZT	mg/dm ³	5200
BZT	mg/dm ³	2518
Indeks fenolowy	mg/dm ³	0,1
pH	-	6,54
Chlorki	mg/dm ³	3900
Żelazo	mg/dm ³	48
Siarczany	mg/dm ³	39
Jon amonowy	mg/dm ³	21

OWO – Ogólny Węgiel Organiczny (mg/dm³)

CHZT – Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (mg/dm³)

BZT – Biochemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (mg/dm³)

Reaktor cyklonowy zbudowany jest z dwóch części: głowicy i korpusu. Płyn pozabiegowy tłoczony jest do głowicy, gdzie przepływając przez umieszczoną w niej szczelinę, wprawiany jest w ruch wirowy po ściankach. Korpus składa się z dwóch rur umieszczonych współosiowo, z których wewnętrzna jest porowata. Faza gazowa trafia do przestrzeni międzyrurowej i przedostaje się przez pory, tworząc mikropęcherzyki, które są „ścianane” przez wirującą wewnątrz rury ciecz, uzyskując bardzo dużą powierzchnię międzypfazową.

Następnie zachodzi koagulacja, poprzez dodawanie kwasu siarkowego lub węgla sodu. Jako koagulant stosowany jest siarczan żelaza w ilości 10 mg/dm³. Czas sedymentacji wynosi 0,5 h. W kolejnym etapie strumień fazy wodnej rozcieńczany jest wodą i kierowany do etapu oczyszczania biologicznego z zastosowaniem osadu czynnego, gdzie uzyskuje się 70% redukcji zanieczyszczeń organicznych w ciągu 6 h oczyszczania. Ksenobiotyki obecne w płynie, niepodatne na rozkład biologiczny, poddawane są rozkładowi fotokatalitycznemu w reaktorze rurowym zawieszinowym naświetlanym promieniowaniem słonecznym. Zastosowano odpowiednio dobrany do składu chemicznego płynu i stosowanego źródła promieniowania fotokatalizator Pt/N-TiO₂.

W celu otrzymania nanocząstek Pt/N-TiO₂ do alkoholu etylowego (97%) dodawano prekursor tlenku tytanu, tetraizopropylu tytanian (TIP), mieszano 30 minut, a następnie wkraplano roztwór wodny kwasu heksachloroplatynowego oraz mocznika tak, aby zawartość platyny wynosiła 0,05% mol w stosunku do ilości moli TiO₂, zaś stosunek molowy Ti : N wynosił 1 : 4. Nanocząstki suszono, kalcynowano w temperaturze 400°C w atmosferze gazu obojętnego przez 2 h. Otrzymano nanokompozyt, który wykorzystano w ilości 1 g/dm³ do degradacji zanieczyszczeń organicznych obecnych w płynie powrotnym.

W ciągu 1 h reakcji fotokatalitycznej osiągnięto stopień redukcji zanieczyszczeń organicznych wynoszący 100%. Wszystkie parametry oczyszczanego płynu są zgodne z Rozporządzeniem Ministra Środowiska dotyczącym wprowadzania ścieków po oczyszczeniu do środowiska (Dz.U. z. 2014 roku poz. 1800). Fotokatalizator po etapie oczyszczania jest separowany za pomocą filtrów membranowych i zwracany do reaktora fotokatalitycznego.

Przykład II

Płyn pozabiegowy o składzie przedstawionym w Tabeli 4. zawierający oleje, składniki organiczne (węglowodory alifatyczne i aromatyczne, w tym fenol, 4-heptanon, pirydynę, kwas benzoesowy), metale ciężkie, sole nieorganiczne, lotne związki organiczne poddawany jest odpędzaniu i wypienianiu w aparacie flotacyjnym, stosując recyrkulację gazu hydrofobowego, głównie metanu w ilości 3/4 fazy gazowej oddzielanej uprzednio w wyniku odpędzania.

Tabela 4

Charakterystyka płynu powrotnego z formacji łupkowej Basenu Bałtyckiego, 5 dzień po szczelinowaniu, odwiert I

Parametr	Jednostka	Zawartość zanieczyszczeń w płynie powrotnym
zawiesina ogólna	mg/dm ³	233
sole rozpuszczone	mg/dm ³	124000
Mętność	NTU	619
OWO	mg/dm ³	386
ChZT	mg/dm ³	12346
BZT	mg/dm ³	3649
Indeks fenolowy	mg/dm ³	10
pH	-	6,38
Chlorki	mg/dm ³	14500
Żelazo	mg/dm ³	72
Siarczany	mg/dm ³	76
Jon amonowy	mg/dm ³	47

OWO – Ogólny Węgiel Organiczny (mg/dm³)

CHZT – Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (mg/dm³)

BZT – Biochemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (mg/dm³)

Następnie płyn pozabiegowy poddawany jest koagulacji z zastosowaniem siarczynu żelaza (III) oraz korygowane jest pH do wartości 6,5 za pomocą kwasu siarkowego (VI). Płyn pozabiegowy filtrowany jest na filtrach węglowych, a następnie dodawany 30% roztwór nadtlenu wodoru, uzyskując stopień redukcji ogólnego węgla organicznego (OWO) o 10%. W reaktorze fotokatalitycznym zawieszinowym, zawierającym zmodyfikowany tlenek tytanu (IV); Pt-TiO₂ otrzymany metodą zol-żel zachodzi degradacji związków organicznych.

W celu otrzymania nanocząstek Pt-TiO₂ do alkoholu etylowego dodawano prekursor tlenku tytanu tetraizopropylu tytanian (TIP), mieszano 30 minut, a następnie wkraplano roztwór wodny kwasu heksachloroplatynowego tak, aby zawartość platyny wynosiła 0,05% mol w stosunku do ilości moli TiO₂. Po 30 minutach mieszania wkraplano reduktor, borowodorek sodu, stosując jego 3-krotny nadmiar. Następnie otrzymane nanocząstki suszono, kalcynowano w temperaturze 400°C przez 2 h. Otrzymano żółty nanokompozyt, który wykorzystano w ilości 1 g/dm³ do degradacji zanieczyszczeń organicznych obecnych w płynie powrotnym. Jako źródło światła zastosowano lampę w układzie umożliwiającym uzyskanie strumienia mocy promieniowania 40 mW/cm² emitującą promieniowanie z zakresu UV-Vis. W reakcji fotokatalitycznej uzyskano redukcję Ogólnego Węgla Organicznego (OWO) o 78% po 1 h naświetlania. Zaobserwowano wysoką efektywność degradacji fenolu, pirydyny oraz 4-heptanonu. Substancje te w ilościach około 20–30 mg/dm³ powodują już dezaktywację osadu czynnego, dlatego tak ważne jest ich usunięcie przed etapem biologicznego oczyszczania. Zaobserwowano, że po 40 minutach degradacji uległo odpowiednio 100% fenolu, 85% 4-heptanonu oraz 70% pirydyny. Po 90 minutach naświetlania degradacji uległy ksenobiotyki do substancji prostszych, nietoksycznych dla mikroorganizmów osadu

czynnego. Następnie przeprowadzano separację cząstek fotokatalizatora, usunięto zasolenie poprzez destylację membranową i oczyszczano biologicznie fazę wodną w reaktorze z osadem czynnym. Po 3 h oczyszczania usunięto zanieczyszczenia organiczne mierzone jako ogólny węgiel organiczny OWO w 99 procentach.

Przykład III

Płyn pozabiegowy o składzie przedstawionym w Tabeli 5, zawierający zdyspergowaną fazę olejową, toluen, ksylen, benzen, dimetylodiazen, eter etylowo-tert-butyłowy, naftalen, glikol butyłowy, tri-metylo-benzen i inne związki organiczne, sole nieorganiczne, metale ciężkie poddawany jest odpędzaniu i wypienianiu w aparacie flotacyjnym, stosując recyrkulację metanu w ilości 1/2 objętości fazy gazowej.

Tabela 5

Charakterystyka płynu powrotnego z formacji łupkowej Basenu Bałtyckiego, 1 dzień po szczelinowaniu, odwiert II

Parametr	Jednostka	Zawartość zanieczyszczeń w płynie powrotnym
zawiesina ogólna	mg/dm ³	97
sole rozpuszczone	mg/dm ³	64000
Mętność	NTU	520
OWO	mg/dm ³	124
ChZT	mg/dm ³	8760
BZT	mg/dm ³	2749
Indeks fenolowy	mg/dm ³	8
pH	-	6,42
Chlorki	mg/dm ³	12580
Żelazo	mg/dm ³	49
Siarczany	mg/dm ³	67
Jon amonowy	mg/dm ³	31

OWO – Ogólny Węgiel Organiczny (mg/dm³)

CHZT – Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (mg/dm³)

BZT – Biochemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (mg/dm³)

Następnie płyn pozabiegowy poddawany jest koagulacji z zastosowaniem siarczana żelaza (II), korygowane jest pH do wartości 6,5 za pomocą kwasu siarkowego (VI). Płyn pozabiegowy filtrowano na filtrach węglanych, napowietrzano, uzyskując stopień redukcji ogólnego węgla organicznego OWO o 8%. Płyn pozabiegowy pompowano do reaktora fotokatalitycznego zawieszinowego, zawierającego zmodyfikowany tlenek tytanu (IV); Pt-TiO₂ osadzony na cząstkach magnetytu (~20 nm) modyfikowanych tlenkiem krzemu (IV) otrzymanych metodą mikroemulsyjną.

W celu otrzymania nanokompozytu Fe₃O₄@SiO₂/TiO₂/Cu 0,2 M TX-100 (Triton X-100) w cykloheksanie wprowadzano nanocząstki magnetytu, dodawano wody w ilości takiej, aby stosunek molowy woda/surfaktant wynosił 2. Następnie dodawano wody amoniakalnej zdyspergowanej w 50 cm³ mikroemulsji 0,2 M TX-100 w cykloheksanie i całość mieszano przez 15 minut. W kolejnym etapie wkraplano tetraetyloortokrzemianu sodu (TEOS) i dodawano prekursor TiO₂ tetrabutylu tytanian (TBT). Stosunek molowy Fe₃O₄/TiO₂ wynosił 1 : 2, natomiast NH₄OH/TEOS 16 : 1. Następnie dodawano wodnego roztworu azotanu miedzi (II) tak, aby zawartość miedzi wynosiła 0,2% mol w stosunku do TiO₂. Całość mieszano 30 minut w atmosferze gazu obojętnego i wkraplano mikroemulsję zawierającą w fazie zdyspergowanej odczynnik redukujący, borowodurek sodu. Stosowano 3-krotny nadmiar reduktora w stosunku do ilości metalu. Otrzymane nanocząstki separowano, przemywano acetonem i wodą, suszono w temperaturze 80°C i kalcynowano w temperaturze 400°C przez 2 h. Otrzymano nanokompozyt Fe₃O₄@SiO₂/TiO₂/Cu, który wykorzystano w ilości 2 g/dm³ do degradacji zanieczyszczeń organicznych

obecnych w płynie powrotnym. Jako źródło światła zastosowano lampę w układzie umożliwiającym uzyskanie strumienia mocy promieniowania 60 mW/cm^2 emitującą promieniowanie z zakresu UV-Vis.

Fotokatalizator osadzony na Fe_3O_4 wykazuje własności magnetyczne – co dodatkowo ułatwia separację i prowadzi do obniżenia kosztów procesu. W reakcji fotokatalitycznej uzyskano redukcję ogólnego węgla organicznego OWO o 85% po 1 h naświetlania. Zaobserwowano wysoką efektywność degradacji toluenu, benzenu oraz glikolu butylowego. Po 60 minutach naświetlania degradacji uległo 100% wymienionych związków organicznych. Częstki fotokatalizatora separowano magnetycznie, a następnie przeprowadzano dalszą degradację związków biodegradowalnych na złożu biologicznym, uzyskując parametry oczyszczanego płynu zgodne z Rozporządzeniem Ministra Środowiska dotyczącym warunków wprowadzania ścieków do wód oraz substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.

Przykład IV

Płyn pozabiegowy o składzie przedstawionym w Tabeli 6 filtrowany jest na filtrach kasetowych, a następnie w reaktorze z rozwiniętą powierzchnią kontaktu fazy gazowej i wodnej przeprowadzane jest odpędzanie lotnych związków organicznych i siarkowodoru. Odczyn pH płynu powrotnego wynosił 6,7. Do reaktora wprowadzono koagulant siarczan żelaza (II).

Tabela 6

Charakterystyka płynu powrotnego z formacji łupkowej Basenu Bałtyckiego, 5 dzień po szczelinowaniu, odwiert II

Parametr	Jednostka	Zawartość zanieczyszczeń w płynie powrotnym
zawiesina ogólna	mg/dm^3	1080
sole rozpuszczone	mg/dm^3	172
Mętność	NTU	360
OWO	mg/dm^3	297
ChZT	mg/dm^3	10672
BZT	mg/dm^3	4215
Indeks fenolowy	mg/dm^3	9
pH	-	6,80
Chlorki	mg/dm^3	5940
Żelazo	mg/dm^3	26
Siarczany	mg/dm^3	28
Jon amonowy	mg/dm^3	23

OWO – Ogólny Węgiel Organiczny (mg/dm^3)

CHZT – Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (mg/dm^3)

BZT – Biochemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (mg/dm^3)

Frację stałą separowano na filtrach wgłębnych, po czym dodawano nadtlenek wodoru, uzyskując stopień redukcji ogólnego węgla organicznego OWO 15%. W reaktorze fotokatalitycznym z warstwą fotokatalizatora Pt-I/TiO₂ zachodzi efektywna degradacja związków organicznych. Fotokatalizator otrzymano metodą zol-żel w wyniku dodawania do alkoholowego roztworu TiO₂ (otrzymanego w wyniku hydrolizy TBT) prekursora nanocząstek platyny i kwasu jodowego (HIO₃). Zawartość jodu wynosiła 10% mol, zaś platyny 0,05% mol. Płyn powrotny naświetlano:

- w reaktorze rurowym promieniowanie słonecznym przez 2 h, uzyskując stopień redukcji ogólnego węgla organicznego OWO o 65%.
- w reaktorze z diodami LED emitującymi promieniowanie z zakresu UV-Vis, uzyskując stopień redukcji ogólnego węgla organicznego OWO o 68%.

Zaobserwowano wysoką efektywność degradacji fenolu, kwasu benzoowego oraz 1,1-bis(hydroksymetylo)cyklobutanu. Po 60 minutach naświetlania degradacji uległo 100% fenolu, 100% kwasu

benzoesowego oraz 97% 1,1-bis(hydroksymetylo)cyklobutanu. Stwierdzono ponadto, że toksyczność związków obecnych w płynie powrotnym zmalała o 99%, zaś ogólnego węgla organicznego OWO o 40%.

Fotokatalizator po etapie oczyszczania separowano za pomocą filtrów membranowych i zawracano z powrotem do reaktora fotokatalitycznego, zaś płyn pozabiegowy po rozcieńczeniu kierowano do bloku biologicznego oczyszczania w reaktorze zawierającym osad czynny. W wyniku biologicznego oczyszczania osiągnięto całkowity stopień usunięcia zanieczyszczeń mierzony jako ogólnego węgla organicznego OWO o 99%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania płynu powrotnego po szczelinowaniu hydraulicznym polegający na przeprowadzaniu w kolejnych etapach procesów flotacji, koagulacji, utleniania, filtracji i fotokatalizy, **znamienny tym**, że flotację przeprowadza się, włączając do fazy ciekłej fazę gazową zawierającą gaz hydrofobowy, korzystnie metan, który odpędza lotne związki organiczne oraz substancje gazowe następnie za pomocą kwasu siarkowego (VI) i/lub węglanu sodu koryguje się pH płynu do wartości od 6,5 do 8,5, korzystnie 6,8–7,5, po czym przeprowadza się proces koagulacji z dodatkiem chlorku poliglinowo-żelazowego i/lub chlorku żelaza (II), i/lub siarczanu żelaza (II), i/lub chlorku glinu (III), i/lub siarczanu żelaza (III) utrzymując pH mieszaniny, zaś wytrącające się osady separuje się na drodze sedimentacji lub filtracji, a następnie pozostały płyn poddaje się odsalaniu lub rozcieńczaniu wodą, po czym uzyskaną mieszaninę poddaje się oczyszczaniu biologicznemu i następnie utlenianiu fotokatalitycznemu lub, jeżeli płyn powrotny zawiera związki mogące dezaktywować osad czynny, utlenianiu fotokatalitycznemu i następnie oczyszczaniu biologicznemu, przy czym jako fotokatalizator stosuje się półprzewodnik zawierający tlenek tytanu (IV) modyfikowany i/lub domieszkowany metalami szlachetnymi i/lub metalami półszlachetnymi, i/lub niemetalami w ilości od 0,01 do 10% wagowych, korzystnie od 0,01 do 1% części wagowych, w formie monometalicznej lub bimetalicznej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie flotacji faza ciekła i faza gazowa znajdują się w ruchu wirowym, przy czym co najmniej połowę strumienia objętości fazy gazowej utrzymuje się w obiegu kołowym, zaś tym większy strumień gazu zawraca się im większa jest zawartość zdyspergowanej fazy olejowej w płynie powrotnym.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że w procesie flotacji stosuje się metan uprzednio odzyskany z płynu powrotnego.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 3, **znamienny tym**, że jako metale szlachetne stosuje się metale z grupy platyna i/lub pallad, i/lub srebro, jako metal półszlachetny stosuje się miedź, a jako niemetal stosuje się azot lub jod.
5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 3, albo 4, **znamienny tym**, że w procesie utleniania fotokatalitycznego dodaje się nadtlenek wodoru i/lub ozon.
6. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 5, **znamienny tym**, że jako fotokatalizator stosuje się nanokompozyt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}$.

Rysunki

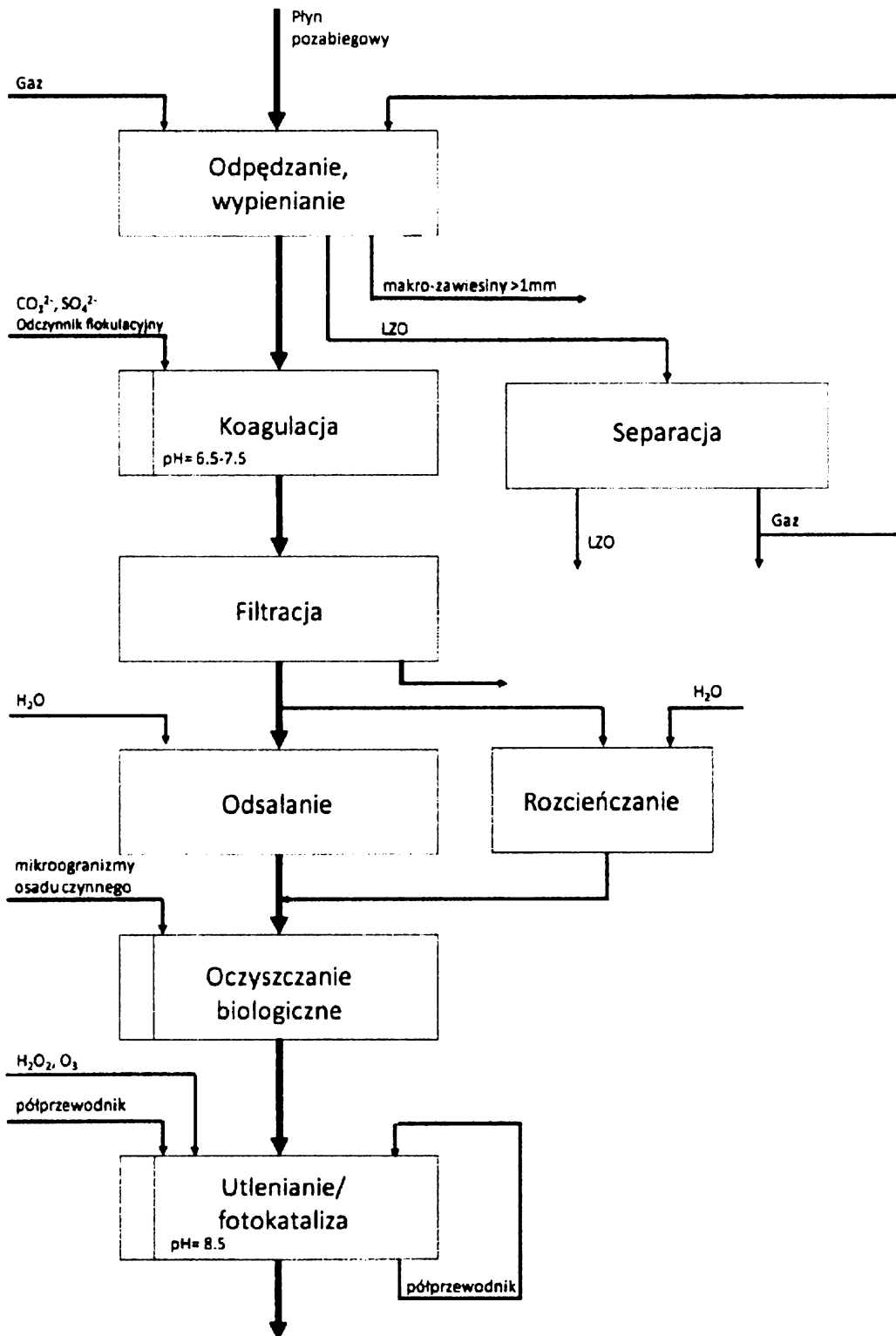


Fig. 1

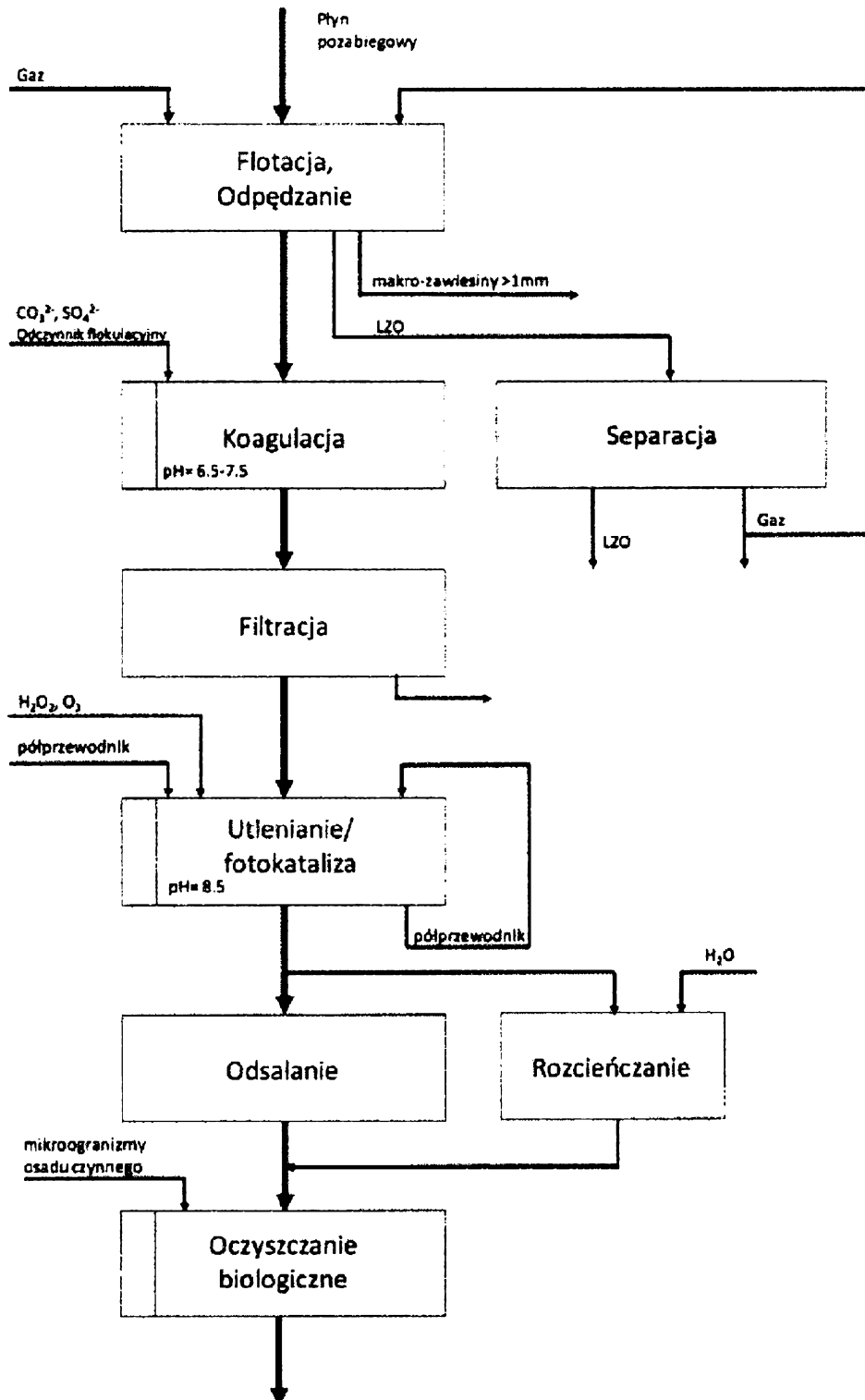


Fig. 2