

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **189805**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **334788**

(51) IntCl⁷
B01D 21/01

(22) Data zgłoszenia: **04.08.1999**

(54) **Sposób destabilizacji tiksotropowych układów mineralno-organicznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
12.02.2001 BUP 03/01

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.09.2005 WUP 09/05

(73) Uprawniony z patentu:
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica,
Kraków, PL

(72) Twórcy wynalazku:
Jerzy Fijał, Kraków, PL
Lucyna Czekaj, Kraków, PL
Andrzej Gonet, Kraków, PL
Stanisław Stryczek, Kraków, PL
Jan Macuda, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
Postołek Elżbieta, Akademia
Górniczo-Hutnicza, im. St. Staszica

(57) Sposób destabilizacji tiksotropowych układów mineralno-organicznych polegający na wprowadzeniu zasadowych związków wapnia i magnezu, ustalając wartość pH powyżej 10, a następnie na dodaniu do mieszaniny poreakcyjnej związków magnezowych, **znamienny tym**, że do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się sole lub kompleksy magnezu, ustalając wartość pH na 10,0 - 10,5, przy czym reakcję destabilizacji prowadzi się w temperaturze do 150°C, a po wymieszaniu składników ewentualnie wprowadza się elektrolity organiczne w ilości do 1% wagowych w stosunku do ilości fazy stałej, zawartej w destabilizowanych układach.

PL 189805 B1

Sposób destabilizacji tiksotropowych układów mineralno-organicznych

Zastrzeżenie patentowe

Sposób destabilizacji tiksotropowych układów mineralno-organicznych polegający na wprowadzeniu zasadowych związków wapnia i magnezu, ustalając wartość pH powyżej 10, a następnie na dodaniu do mieszaniny poreakcyjnej związków magnezowych, **znamienny tym**, że do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się sole lub kompleksy magnezu, ustalając wartość pH na 10,0 - 10,5, przy czym reakcję destabilizacji prowadzi się w temperaturze do 150°C, a po wymieszaniu składników ewentualnie wprowadza się elektrolity organiczne w ilości do 1% wagowych w stosunku do ilości fazy stałej, zawartej w destabilizowanych układach.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób destabilizacji tiksotropowych układów mineralno-organicznych, zwłaszcza odpadów stanowiących zużyte płyny wiertnicze,

Tiksotropowe układy mineralno-organiczne stanowią stabilne, wodne dyspersje koloidalne, tworzone przez kompleksy substancji mineralnych, między innymi minerały ilaste z grupy smektytów, sepiolitu, struktur mieszanopakietowych typu smektyt - illit, smektyt - chloryt i minerały węglanowe oraz polimerów i koloidów organicznych typu polimerów kwasu akrylowego, poliakryloamidów, pochodnych skrobi, celulozy, lignin i innych.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 111 024 sposób poprawiania własności filtracyjnych osadów powstających w procesie objętościowej koagulacji zanieczyszczeń wód przy równoczesnym stosowaniu środków wspomagających ten proces w postaci flokulantów wysokomolekularnych, syntetycznych polielektrolitów, wprowadzanych do komory wolnego mieszania, który charakteryzuje się tym, że flokulanty wprowadza się po upływie co najmniej połowy czasu wolnego mieszania, ustalonego dla koagulacji bez wspomagania flokulantami. Ponadto, znany z polskiego opisu patentowego nr 124 516 sposób unieszkodliwiania i zastalania odpadów płuczki wiertniczej polega na tym, że do uprzednio wymieszanych odpadów płuczki wiertniczej w zależności od zawartości fazy stałej i ciekłej w odpadach oraz ich składu chemicznego, stale mieszając dodaje się popiół lotny zawierający do 25% tlenku glinu i do 48% tlenku wapnia w ilości 1 - 35% wagowo w stosunku do zawartości fazy ciekłej, 4% roztwór wodny poliakryloamidu, w ilości 1 - 5% objętościowo w stosunku do zawartości fazy ciekłej, Ca(OH)_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ca(OH)}_2$ w ilości od 0 do 10% wagowo w stosunku do fazy ciekłej oraz gips, szkło wodne, cement, żywicę mocznikową w ilościach od 0 do 10% wagowo w stosunku do fazy ciekłej.

Znany jest także z polskiego opisu patentowego nr 164 220 sposób ciągłego usuwania odpadów i przeróbki zasadowych, ciekłych i stałych pozostałości wiertniczych z płuczki woda słona/ił - i z płuczki woda słodka/ił, który polega na tym, że magazynuje się przejściowo i homogenizuje zasadowe, ciekłe i stałe pozostałości wiertnicze i odpowiednio dobiera się wartości pH destabilizując pozostałości wiertnicze zawierające minerały i substancje organiczne. Następnie wprawia się w krążenie zasadowe pozostałości wiertnicze o ustalonej wartości pH, zapobiegając sedymentacji, po czym rozcieńcza się je obniżając zawartość soli w pozostałościach wiertniczych. Do wypompowanej z magazynu przejściowego zasadowej, ciekłej i stałej pozostałości wiertniczej dodaje się środki koagulujące, przez dozowanie tych środków podczas przeprowadzenia z magazynu przejściowego do urządzenia do strącania w postaci kłaczków i osadzania cząstek ciała stałego, po czym strąca się w sposób ciągły w postaci kłaczków i osadza się je, podczas gdy ciekłe pozostałości wiertnicze z domieszkanymi środkami koagulacyjnymi pompuje się w sposób ciągły do zbiornika osadzania. Następnie odprowadza się w sposób ciągły osadzone materiały stałe dla dalszego zastosowania lub składowe ewentualnie po uprzedniej koncentracji.

Ponadto z opisu patentowego US 4 895 665 znany jest sposób klarowania przemysłowych płynów roboczych, np. płynów wiertniczych, zawierających zanieczyszczenia rozpuszczalne i nierozpuszczalne - zdyspergowane lub zawieszone w postaci koloidalnych cząstek, który polega na tym, że do płynu roboczego dodaje się środek zawierający tlenek metalu ziem alkalicznych np. CaO i/lub MgO, ustalając pH płynu roboczego na co najmniej 11. Następuje wówczas związanie co najmniej części rozpuszczalnych zanieczyszczeń oraz zanieczyszczeń nierozpuszczalnych i tworzy się warstwa osadu na dnie, a następnie oddziela się od tej warstwy osadu powstały klarowny płyn, który korzystnie neutralizuje się, np. przez dodanie kwasu chlorowodorowego - do ustalenia pH 5-7.

Istotą wynalazku jest sposób destabilizacji tiksotropowych układów mineralno-organicznych polegający na wprowadzeniu zasadowych związków wapnia i magnezu, ustalając wartość pH powyżej 10, a następnie na dodaniu do mieszaniny poreakcyjnej związków magnezowych, który charakteryzuje się tym, że do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się sole lub kompleksy magnezu, ustalając wartość pH na 10,0 -10,5, przy czym reakcję destabilizacji prowadzi się w temperaturze do 150°C, a po wymieszaniu składników ewentualnie wprowadza się elektrolity organiczne w ilości do 1% wagowych w stosunku do ilości fazy stałej, zawartej w destabilizowanych układach.

Pierwszy etap 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, agregację i kondensację niektórych składników organicznych. Natomiast w drugim etapie 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 i glinokrzemianów wapnia i magnezu o budowie amorficznej lub krystalicznej, zwykle przestrzennie skondensowanej.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że pozwala on na rozdzielenie fazy ciekłej od stałej w tiksotropowych układach mineralno-organicznych, umożliwiając redukcję ich objętości i obniżenie toksyczności oddzielanych faz. Ponadto sposób ten jest również skuteczny w przypadku układów ulegających biodegradacji podczas długotrwałego składowania odpadów.

P r z y k ł a d I. Do płuczki wiertniczej potasowo-polimerowej o następujących własnościach:

lepkość pozorna	34 mPas
lepkość plastyczna	24 mPas
granica płynięcia	98,7 Pa
wytrzymałość strukturalna	47/112 Pa
filtracja	4,4 cm ³
zawartość fazy stałej	12% wagowo
zawartość aktywnego bentonitu	8,5% wagowo
zawartość polimeru	0,2% wagowo

wprowadzono 20% roztwór zawiesinowy Ca(OH)₂ w ilości 3 g w przeliczeniu na CaO i 1 g MgO, na 1 dm³ płuczki, ustalając wartość pH na 11. Po wymieszaniu składników zawiesinę pozostawiono w temperaturze otoczenia na okres 7 dni. Następnie małymi porcjami dodawano 20% roztwór MgSO₄ w ilości 3 g w przeliczeniu na MgSO₄; na 1 dm³ wyjściowej płuczki, ustalając wartość pH na 10. Zawiesinę poreakcyjną odstawiono na okres 1 doby, a następnie oddzielono fazę stałą od ciekłej przez odwirowanie. Spowodowało to oddzielenie 50% fazy ciekłej.

P r z y k ł a d II. Płuczkę wiertniczą potasowo-polimerową o własnościach jak w przykładzie I poddano działaniu hydrolizowanej mieszaniny tlenków CaO i MgO w postaci roztworu zawiesinowego tych tlenków o stężeniu 25% wagowych, przy czym wprowadzono 4 g CaO i 3 g MgO na 1 dm³ płuczki, ustalając wartość pH na 11,5. Po wymieszaniu składników zawiesinę ogrzewano przez okres 2 godzin w temperaturze 70°C. Następnie małymi porcjami dodawano 25% roztwór MgSO₄ w ilości 2 g w przeliczeniu na MgSO₄ na 1 dm³ wyjściowej płuczki, ustalając wartość pH na 10,5. Zawiesinę poreakcyjną odstawiono na okres 1 doby,

a następnie oddzielono fazę stałą od ciekłej przez odwirowanie. Spowodowało to oddzielenie 60% fazy ciekłej.

P r z y k ł a d III. Płuczkę wiertniczą potasowo-polimerową o własnościach jak w przykładzie I poddano działaniu wodorotlenku wapnia o stężeniu 1M, ustalając wartość pH na 10,5. Po wymieszaniu składników zawiesinę pozostawiono w temperaturze 140° C na okres 5 godzin. Do mieszaniny poreakcyjnej wprowadzono kompleksy hydroksy-magnezowe, ustalając wartość pH na 10,5. Zawiesinę poreakcyjną odstawiono na okres 1 doby, a następnie oddzielono fazę stałą od ciekłej przez odwirowanie, a rozdzielone fazy poddano korekcie pH do poziomu 9. W składzie fazy stałej stwierdzono obecność amorficznych i krystalicznych form krzemianów i glinokrzemianów wapnia i magnezu, kalcytu oraz dolomitu, powstałych z rozkładu pierwotnych minerałów ilastych. W poreakcyjnym osadzie zgromadziło się ponad 90 % substancji organicznej, obecnej w układzie reakcyjnym.