

Badania zastosowania chlorków poliglinu w procesie koagulacji zanieczyszczeń w wodach złożowych o szerokim zakresie pH

Research into application of polyaluminum chlorides in coagulation of pollutants in reservoir waters with a wide range of pH

Piotr Jakubowicz

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Wydobywane podczas eksploatacji złóż ropy naftowej i gazu ziemnego wody złożowe stanowią poważne zagrożenie dla środowiska ze względu na znaczne zawartości rozpuszczonych soli, głównie chlorków, a także obecność składników toksycznych, takich jak substancje ropopochodne wraz z węglowodarami aromatycznymi oraz różnorodne środki chemiczne stosowane podczas wydobycia, np. inhibitory korozji, hydratów i parafinowania, środki powierzchniowo czynne, metanol itp. Z tego powodu wydobyte wody złożowe powinny zostać zagospodarowane w sposób jak najmniej obciążający środowisko. Jedną z metod zagospodarowania spełniającą ten wymóg jest zatłoczenie wód złożowych do horyzontu chłonnego. Aby możliwe było bezawaryjne prowadzenie procesu zatłaczania przy maksymalnym wykorzystaniu możliwości odwiertu chłonnego, konieczne jest właściwe przygotowanie wody poprzez usunięcie składników (cząstek stałych, osadów i zawiesin) powodujących kolmatację odwiertu. Jedną z najbardziej efektywnych metod oczyszczania wody jest koagulacja. Powszechnie stosowany w procesach koagulacji siarczan(VI) glinu(III) wymaga precyzyjnego ustalenia odczynu wody na obojętny, a jego przekroczenie skutkuje szybkim obniżeniem efektywności koagulacji, a nawet wzrostem zawartości zawiesin w oczyszczanej wodzie. Wydobyte wody złożowe drastycznie zmieniają swoje właściwości z silnie redukcyjnych na utleniające ze względu na usunięcie metanu po obniżeniu ciśnienia i natlenienie w kontakcie z powietrzem. Dodatkowo obecność w wodzie jonów żelaza i manganu powoduje, podczas zmiany potencjału elektrochemicznego na dodatni, wytrącanie się tlenków i wodorotlenków w postaci zawiesin oraz obniżenie odczynu w procesie ich hydrolizy. Ze względu na dynamiczny przebieg tych procesów, a także dodatkowe zakwaszenie wody przez dodatek koagulantu siarczanu(VI) glinu(III) ustalenie odczynu na poziomie właściwym dla efektywnej koagulacji stanowi niejednokrotnie poważny problem. Rozwiązaniem może być zastosowanie odpowiednio dobranych nowoczesnych koagulantów, które działają ze znacznie większą efektywnością – co przekłada się na obniżenie dawki środka oraz zmniejszenie ilości i poprawę struktury osadów pokoagulacyjnych – a dodatkowo charakteryzują się wysoką skutecznością w szerokim zakresie odczynów wody. W niniejszym artykule opisano badania laboratoryjne wybranego koagulantu (chlorku poliglinu), umożliwiające ustalenie zakresu odczynu wody złożowej, w którym środek ten może być stosowany. Do badań wytypowano środek Flokor 1ASW, charakteryzujący się mało kwaśnym odczynem (pH ~3,5) w porównaniu z innymi chlorkami poliglinu oraz wysokim stopniem zhydrolizowania, co przekłada się na niskie zużycie zasadowości ogólnej oczyszczanej wody. Uzyskane wyniki świadczą o szerokim zakresie odczynu wody (pH od 8,0 do 4,0), w którym efektywność działania koagulantu zapewnia prawidłowy poziom oczyszczenia. Ponadto zastosowanie środka Flokor 1ASW w układzie z efektywnym flokulantem Stabpol K pozwala na uzyskanie dobrze wykształconych i szybko sedymentujących osadów pokoagulacyjnych o znacznie mniejszej objętości niż przy zastosowaniu siarczanu(VI) glinu(III). Przedstawiono także wyniki przeprowadzonych testów przemysłowych przygotowania wody złożowej do zatłoczenia bez dokonywania korekty odczynu, które potwierdziły wysoką efektywność wytypowanych środków.

Słowa kluczowe: zagospodarowanie wód złożowych, zatłaczanie wód, przygotowanie do zatłoczenia, koagulacja, szeroki zakres pH, chlorki poliglinu.

ABSTRACT: Reservoir waters extracted during exploitation of crude oil and natural gas are a serious threat to the environment. The reason is high content of dissolved salts, mainly chlorides, as well as toxic components, such as: petroleum substances with aromatic hydrocarbons, and various chemicals applied during hydrocarbons production, e.g. corrosion, hydrates and paraffin inhibitors, surfactants, methanol etc. For this reason, the extracted reservoir water should be managed in a way that is least harmful to the environment. One of the methods of management that meets this requirement is injection of reservoir water into the absorptive horizon. In order to provide failure-free injection, with maximum use of the capabilities of an absorptive horizon, it is necessary to prepare the water properly by

Autor do korespondencji: P. Jakubowicz, e-mail: piotr.jakubowicz@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 16.06.2020 r. Zatwierdzono do druku: 02.11.2020 r.

removing the components (solids, deposits and suspensions) that cause damage of the injection well. One of the most effective methods of water treatment is coagulation. Aluminum(III) sulfate(VI), commonly used in coagulation, requires a neutral pH of water. Exceeding this level results in rapid reduction in coagulation efficiency, and even in increase in the content of suspended solids in purified water. Extracted reservoir waters drastically change their properties from strongly reducing to oxidizing, due to methane removal after pressure reduction and oxygenation in contact with air. Moreover, while changing the electrochemical potential to positive, presence of iron and manganese ions in the water causes precipitation of oxides and hydroxides in the form of suspensions and the pH decreases due to their hydrolysis. Due to the dynamic course of these processes, as well as the additional acidification of water by addition of the coagulant (aluminum(III) sulfate(VI)), adjustment of the pH to the level appropriate for effective coagulation is often a serious problem. The solution could be application of properly selected modern coagulants of much greater efficiency, enabling a decrease of the agent dose as well as reduction of volume and improvement of the structure of post-coagulation sediments. Additionally, they are highly efficient in a wide range of water reactions. The article describes laboratory tests on a selected coagulant (polyaluminium chloride), which allow for determination of the range of deposit water reaction in which this agent can be used. For the tests, Flokor 1ASW was selected due to its high degree of hydrolysis and slight acidity (pH ~3.5) compared with other polyaluminium chlorides, which means low consumption of total alkalinity of purified water. The results obtained show a wide range of water reaction (pH from 8.0 to 4.0), in which the effectiveness of coagulant activity ensures the correct level of purification. In addition, the use of Flokor 1ASW with effective Stabpol K flocculant allows for production of big and quickly settled flocs. Post-coagulation sediments have much smaller volume than when using aluminum(III) sulfate(VI). The results of industrial tests, carried out in order to prepare reservoir water for injection, without pH correction, have been presented in the article. They confirmed the high efficiency of the selected chemicals.

Key words: reservoir waters management, water injection, reservoir waters treatment, coagulation, wide pH range, polyaluminium chloride.

Wstęp

Wydobyte wraz z węglowodorami wody złożowe stanowią odpad, który powinien zostać zagospodarowany przy minimalnym negatywnym wpływie na środowisko. Obecnie metodą najpowszechniej stosowaną, a jednocześnie najtańszą i spełniającą ustawowy wymóg minimalizacji szkodliwego wpływu na strefę biologicznie czynną (Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r.) jest zatłoczenie wydobytych wód złożowych do eksploatowanego złoża w celu wspomoczenia wydobywania, do horyzontu chłonnego wyeksploatowanego złoża lub do innych warstw chłonnych (Muggeridge et al., 2014; Rubinstein i Mahani, 2015; Steliga et al., 2015, 2018; Uliasz-Misiak i Chruszcz-Lipska, 2017).

Niestety wydobywane solanki w większości przypadków nie stanowią jednorodnego roztworu substancji rozpuszczonych w wodzie. W wodach złożowych obecne są przeważnie różne substancje utrudniające ich bezpośrednie zatłoczenie do odwiertów chłonnych: cząstki stałe w postaci piasków o różnej granulacji, trudno sedymentujące cząstki ilów i pozostałości płuczek wiertniczych (zwłaszcza w początkowym etapie eksploatacji), węglowodory w postaci rozpuszczonej, w postaci kropeł zawieszonych w objętości wody, lub zaadsorbowane na powierzchni cząstek stałych, domieszki środków chemicznych stosowanych podczas eksploatacji (np. inhibitory korozji, parafinowania, środki powierzchniowo czynne, alkohole itp.). Ponadto w trakcie wydobywania ze złoża i podczas dalszych procesów następuje drastyczna zmiana potencjału elektrochemicznego wody z silnie redukcyjnego do utleniającego (Kluk, 2011; Uliasz-Misiak i Dubiel, 2015a). Wywołuje to szereg reakcji chemicznych powodujących zmianę stopnia utlenienia jonów rozpuszczonych w wodzie i w niektórych przypadkach wytrącanie osadów.

Obecność osadów oraz trudno sedymentujących zawiesin w wodach złożowych sprawia, że konieczne jest ich przygotowanie przed wtłoczeniem do horyzontu chłonnego w celu ochrony strefy przyodwiertowej przed kolmatacją. Zatłaczanie nieoczyszczonej wody może w krótkim czasie spowodować znaczne ograniczenie jej przepływu lub wręcz jego zablokowanie (Jakubowicz et al., 2006; Lewkiewicz-Małysa i Konopka, 2009; Masłowski, 2009; Jakubowicz, 2010; Jakubowicz i Steliga, 2012). Jak wskazują doświadczenia, usunięcie takich osadów i przywrócenie wydajności tłoczenia wody odwiertem chłonnym może być trudne i bardzo kosztowne, wymagające wykonania rekonstrukcji odwiertu z zastosowaniem zabiegów stymulacyjnych takich jak płukanie, kwasowanie, a nawet szczelinowanie hydrauliczne (Nasr-El-Din et al., 2007; Nunes et al., 2010; Biernat et al., 2011; Dubiel et al., 2015; Uliasz-Misiak i Dubiel, 2015b; Biały, 2016; Krogulec et al., 2018).

Usunięcie trudno sedymentujących osadów i zawiesin z wody złożowej przed zatłoczeniem wymaga przeprowadzenia procesu koagulacji (Sahu i Chaudhari, 2013; Cui et al., 2020). Dodatek koagulantu wywołuje destabilizację zawieszonych w wodzie cząstek stałych i umożliwia łączenie się drobnych cząstek zawiesin w większe skupiska (mikrokłaczki), które następnie ulegają sedymentacji w postaci luźnego osadu. W celu przyspieszenia tworzenia się warstwy osadowej stosowany jest proces flokulacji, polegający na dodaniu związków wielkocząsteczkowych powodujących łączenie się drobnych kłaczek osadów w większe agregaty na etapie wolnego mieszania. Flokulacja nie tylko skraca czas sedymentacji, ale także obniża dawkę koagulantu oraz zmniejsza objętość uzyskiwanych osadów pokoagulacyjnych (Lee et al., 2014; Teh et al., 2016).

Jednym z najczęściej stosowanych koagulantów jest siarczan(VI) glinu(III), który dla uzyskania wysokiej efektywności

wymaga ustalenia odczynu (pH) wody na poziomie 7–6. W przypadku wody złożowej, z której dodatkowo konieczne jest usunięcie jonów żelaza poprzez napowietrzenie i utlenienie ich do tlenków i wodorotlenków, ustabilizowanie pH na wymaganym poziomie może stwarzać znaczne trudności, zwłaszcza w warunkach kopalnianych. Spowodowane jest to dynamicznymi zmianami równowagi chemicznej wywołanymi z jednej strony usuwaniem węglowodorów (głównie metanu) tworzących środowisko silnie redukcyjne, a z drugiej strony intensywnym napowietrzaniem (tworzenie środowiska utleniającego). Reakcje chemiczne towarzyszące zmianie potencjału elektrochemicznego z ujemnego na dodatni, np. utlenianie jonów żelaza i hydroliza tlenków, powodują także zmiany (przeważnie obniżenie) odczynu wody. Sam koagulant ma również odczyn kwaśny, co dodatkowo powoduje zakwaszenie wody złożowej i może skutkować przesunięciem pH poza obszar efektywnego działania siarczanu(VI) glinu(III).

Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie nowoczesnych koagulantów (chlorków poliglinu), które oprócz wyższej efektywności usuwania zanieczyszczeń, obniżenia dawki i zmniejszenia objętości uzyskiwanych osadów pokoagulacyjnych oferują także skuteczne działanie w dużo szerszym zakresie odczynu wody niż siarczan(VI) glinu(III) (Zhou et al., 2014; Wei et al., 2015; Zand i Haveidi, 2015; Crus et al., 2020). Cechą charakterystyczną tej grupy związków jest ich wstępne zhydrolizowanie, czyli obecność grup hydroksylowych, które przyczyniają się do znacznego obniżenia zużycia zasadowości ogólnej oczyszczanej wody (a co za tym idzie – do mniejszej zmiany odczynu), oraz obecność spolimeryzowanych form glinu, obdarzonych dużym dodatnim ładunkiem zwiększającym efektywność koagulacji (Zhang et al., 2017; He et al., 2019; Naceradska et al., 2019).

Metodyka badawcza

Badania przeprowadzono na zbiorczej wodzie złożowej pochodzącej z kopalń gazu ziemnego i ropy naftowej zatłaczanej do złoża Krasne. Jako koagulant zastosowano, wytypowany w ramach wcześniejszych badań (Jakubowicz i Steliga, 2017), Flokor 1ASW, o wysokiej efektywności, natomiast jako flokulant wykorzystano sprawdzony i efektywny środek Stabpol K.

Dawki dobierano przy wykorzystaniu koagulatora laboratoryjnego, stosując etap szybkiego mieszania – czas 5 min przy 200 obr./min po dodaniu koagulantu oraz 2 min (200 obr./min) po dodaniu flokulantu, a następnie etap wolnego mieszania – czas 15 min przy 20 obr./min. Po zakończeniu wolnego mieszania następował etap sedymentacji osadów pokoagulacyjnych w czasie 120 min – odczytywano objętości osadów po określonych interwałach czasowych (5, 10, 20, 30, 60, 90, 120 min) i obserwowano zachowanie się warstwy osadu oraz fazy nadosadowej.

W kolejnym etapie badań dokonano korekty odczynu napowietrzanej wody złożowej, ustalając pH na poziomach: 9,0; 8,0; 7,0; 6,0; 5,0; 4,0; 3,0. Do korekty odczynu użyto roztworu NaOH w kierunku odczynów zasadowych oraz roztworu HCl w kierunku odczynów kwaśnych. Dla każdego ustalonego odczynu przeprowadzono dobór optymalnej dawki koagulantu. W badaniach wstępnych stwierdzono, że różnice w optymalnych dawkach flokulantu dla skrajnych odczynów testowanej wody wynoszą jedynie około 7% (zbliżone do błędu pipety cyfrowej) i z tego względu, w celu skrócenia i uproszczenia badań, zastosowano dawkę flokulantu w ilości ustalonej dla odczynu obojętnego.

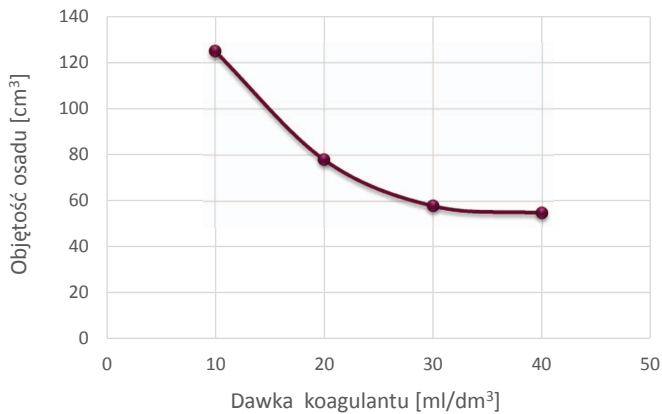
Efektywność procesu koagulacji kontrolowano poprzez określenie objętości osadów po dwugodzinnej sedymentacji oraz poprzez analizę warstwy nadosadowej: zawartości żelaza (spektrofotometr Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS – błąd pomiaru 4%, oraz spektrofotometr przenośny Lovibond MaxiDirect – błąd pomiaru 7%), zawartości zawiesin (sączenie na sączku 0,45 µm w zestawie podciśnieniowym, suszenie osadu na sączku w temp. 105°C, analiza grawimetryczna na wadze WWA220/C/2 – błąd pomiaru 3%), pomiar odczynu wody po koagulacji (pH-metr Elmetron CP-411 – błąd pomiaru 2%). Dozowanie koagulantu i flokulantu wykonano przy użyciu pipety cyfrowej Eppendorf Multipette plus (błąd dawkowania 5%).

Wyniki laboratoryjnych badań procesu koagulacji

Celem badań laboratoryjnych było określenie zakresu pH wody złożowej, w którym możliwe jest prowadzenie procesu koagulacji z wysoką efektywnością pozwalającą na usunięcie osadów i zawiesin obecnych w wodzie po procesie napowietrzania. Badane próbki wody złożowej charakteryzowały się odczynem lekko kwaśnym (pH = 5,8), dlatego też, w celu uzyskania odczynu zbliżonego do obojętnego, konieczne było skorygowanie pH. Dla próbki wody złożowej po napowietrzeniu o odczynie skorygowanym do pH = 7,0 dokonano doboru dawki koagulantu (Flokor 1ASW) i dawki flokulantu (Stabpol K) w celu określenia optymalnych parametrów procesu koagulacji.

Najbardziej efektywna dawka środka Flokor 1ASW dla wody złożowej o odczynie skorygowanym do 7,0 wynosiła 35 µl/dm³ (rys. 1, 2). W takich warunkach prowadzenia procesu uzyskano osad pokoagulacyjny w formie dobrze wykształconych dużych kłaczków, które łatwo sedymentowały, a wodna faza nadosadowa była klarowna, jedynie z kilkoma unoszącymi się cząstkami osadów – stwierdzono obecność drobnych pęcherzyków gazu utrzymujących cząstki osadu w objętości wody.

Analiza fazy nadosadowej po 2 godzinach sedymentacji wykazała zawartość cząstek stałych w ilości 0,15 mg/dm³ oraz żelaza 0,28 mg/dm³. Odczyn wody po procesie koagulacji wynosił 6,6 i mieścił się w najbardziej efektywnym zakresie. Przy



Rys. 1. Dobór dawki środka Flokor 1ASW w procesie koagulacji wody złożowej dla pH = 7,0 (bez dodatku flokulantu)

Fig. 1. Selection of Flokor 1ASW dose in reservoir water coagulation for pH = 7.0 (without addition of flocculant)



Rys. 2. Woda złożowa w czasie badań laboratoryjnych środka Flokor 1ASW (odczyn skorygowany do pH = 7,0, dawki 10, 20, 30, 40 µl/dm³) po 30 min sedymentacji

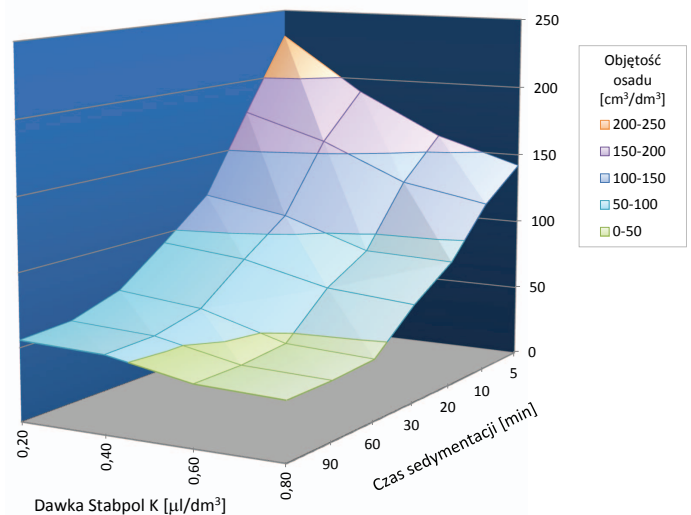
Fig. 2. Reservoir water during the laboratory tests of Flokor 1ASW (reaction corrected to pH = 7.0, doses 10, 20, 30, 40 µl/dm³) after 30 min sedimentation

zastosowaniu optymalnej dawki koagulantu objętość osadów pokoagulacyjnych wynosiła 58 ml po 120 min sedymentacji.

W następnym kroku dobrano dawkę flokulantu, przeprowadzając badania przy stałej dawce koagulantu (35 µl/dm³) i odczynie wody skorygowanym do pH = 7,0. Optymalna dawka flokulantu dla badanego układu wynosiła 0,6 µl/dm³ i taką dawkę przyjęto jako wyjściową do stosowania w dalszych badaniach (rys. 3). Następnie przeprowadzono badania optymalizacyjne doboru dawki koagulantu, w wyniku których ustalono dawkę optymalną na poziomie 30 µl/dm³.

Dodatek flokulantu pozwolił na znaczne zwiększenie rozmiarów kłaczków osadów pokoagulacyjnych, co przełożyło się na przyspieszenie ich sedymentacji oraz obniżenie objętości osadów pokoagulacyjnych do 30 cm³/dm³ oczyszczanej wody.

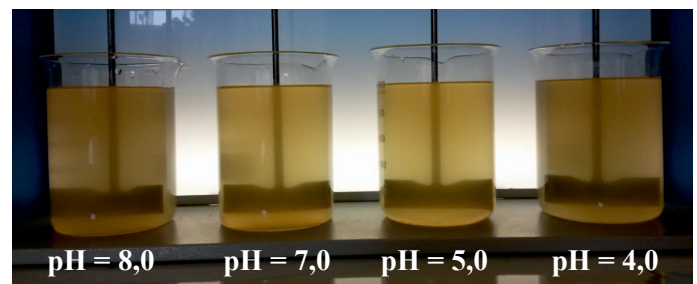
W dalszym etapie badań laboratoryjnych przeprowadzono testy mające na celu ustalenie zakresu odczynu wody, w którym wykorzystanie koagulantu Flokor 1ASW dla wody złożowej pozwoli na uzyskanie zadowalających efektów oczyszczania bez stosowania korekty pH. Próbkę wody po skorygowaniu



Rys. 3. Dobór dawki flokulantu – Stabpol K w procesie koagulacji wody złożowej dla pH = 7,0 (dawka Flokor 1ASW – 35 µl/dm³)

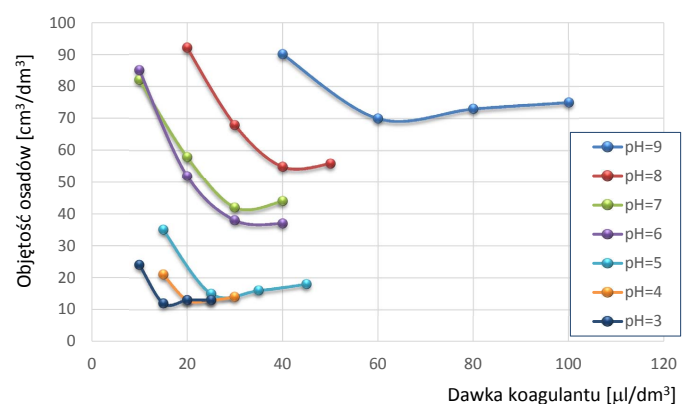
Fig. 3. Selection of flocculant dose – Stabpol K in reservoir water coagulation for pH = 7.0 (Flokor 1ASW dose – 35 µl/dm³)

odczynu do założonego poziomu (pH = 9,0; 8,0; 7,0; 6,0; 5,0; 4,0; 3,0) (rys. 4) poddawano procesowi koagulacji, dobierając optymalne dawki koagulantu i stosując dawkę flokulantu na poziomie 0,6 µl/dm³ (rys. 5).



Rys. 4. Woda złożowa po ustaleniu odczynów

Fig. 4. Reservoir water after reactions adjustment



Rys. 5. Dobór optymalnych dawek koagulantu Flokor 1ASW dla wody złożowej po korekcie odczynu do założonego poziomu i dodatku Stabpol K w ilości 0,6 µl/dm³

Fig. 5. Selection of optimum doses of the Flokor 1ASW coagulant for reservoir water after pH adjusting to assumed level and Stabpol K addition in amount of 0.6 µl/dm³

Tabela 1. Efektywność koagulacji z zastosowaniem środków Flokor 1ASW i Stabpol K ($0,6 \mu\text{l}/\text{dm}^3$) dla wody złożowej po korekcie odczynu do założonego poziomu

Table 1. Coagulation efficiency with the use of Flokor 1ASW and Stabpol K ($0.6 \mu\text{l}/\text{dm}^3$) for reservoir water after adjusting the pH to assumed level

Oznaczany parametr	Skorygowany odczyn wody złożowej (pH)						
	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0
Optymalna dawka Flokor 1ASW [$\mu\text{l}/\text{dm}^3$]	60	35	30	30	25	20	15
Objętość osadów pokoagulacyjnych	80*	55	42	38	15	13	12
Zawartość żelaza w warstwie nadosadowej [mg/dm^3]	0,61	0,08	0,18	0,21	0,46	0,93	1,95

* Faza nadosadowa pozostała mętna, osad drobny i trudno opadający.

W przypadku odczynu zasadowego (powyżej 8,0) koagulacja zanieczyszczeń z wody złożowej jest utrudniona (tab. 1). Konieczne jest stosowanie większych dawek koagulantu, uzyskiwane kłaczkosady są słabiej wykształcone i trudniej sedymentują, a dodatkowo reemisja osadów do fazy nadosadowej jest wysoka przy nawet lekkim ruchu wody. Faza wodna (nadosadowa) pozostaje mętna ze znaczną ilością zawieszonych drobnych cząstek osadu. Ponadto znaczne zwiększenie dawki koagulantu powoduje dodatkowo wzrost ilości osadów pokoagulacyjnych.

W przypadku odczynów wody w zakresie od 8,0 do 3,0 zauważyć można bardzo dobrą efektywność usuwania osadów i zawiesin (tab. 1, rys. 6). Uzyskiwana struktura osadów jest coraz lepsza wraz ze wzrostem kwasowości wody. Wzrost kwasowości powoduje także znaczne obniżenie objętości otrzymywanych osadów pokoagulacyjnych. Odnotowano natomiast zwiększanie się zawartości żelaza w wodzie, co jest bezpośrednim skutkiem wzrostu rozpuszczalności wraz ze wzrostem kwasowości roztworu. Wydaje się, że stanowi to główną przyczynę zmniejszania się ilości osadów pokoagulacyjnych. Wysoki stopień zbrzylenia świadczy o przedawkowaniu flokułantu w stosunku do ilości otrzymanego osadu.

Uzyskane wyniki badań wpływu odczynu na efektywność koagulacji wody złożowej pozwalają na stwierdzenie, że zastosowanie nowoczesnego środka Flokor 1ASW umożliwia

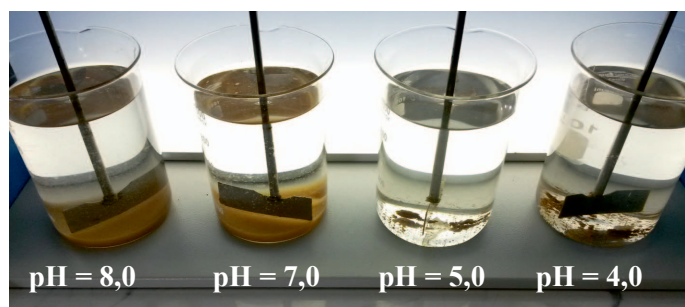
przeprowadzenie oczyszczania wody w szerokim zakresie odczynu od pH = 8,0 do pH = 4,0 (prowadzenie koagulacji w wodzie o pH < 4,0 jest niewskazane z uwagi na wzrastającą zawartość żelaza w roztworach o niskim pH). Wyniki badań sugerują, że odczyn wód złożowych po procesie napowietrzania najczęściej mieści się w granicach od 7,5 do 4,5, co potwierdza możliwość przeprowadzenia efektywnej koagulacji zanieczyszczeń w wodzie złożowej bez korekty odczynu – przy zastosowaniu nowoczesnego środka Flokor 1ASW w układzie z flokułanem Stabpol K.

Testy przemysłowe

W celu potwierdzenia wyników badań laboratoryjnych przeprowadzono testy przemysłowe koagulacji wód złożowych bez korekty odczynu. Ze względu na występujące duże różnice w składzie poszczególnych partii zbiorczej wody złożowej przeznaczonej do zatłoczenia konieczne jest każdorazowe wykonanie badań (w laboratorium kopalnianym) i dobór dawek środków chemicznych.

Po dwugodzinnym napowietrzaniu zbiorczej partii wody złożowej (pH = 5,4) wykonano (w laboratorium kopalnianym) badania doboru dawek koagulantu Flokor 1ASW i flokułantu Stabpol K (roztwór sporządzony w kopalni) bez korekty odczynu wody oraz porównawcze badania dla środków stosowanych rutynowo – siarczanu(VI) glinu(III) i Stabpolu K po skorygowaniu odczynu wody do pH = 7,5.

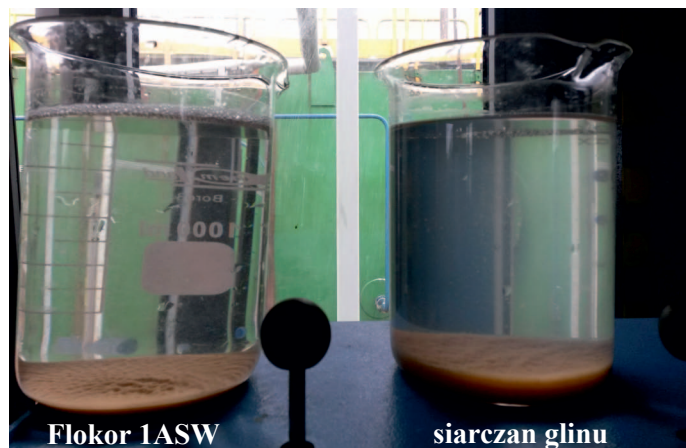
Dla tej partii wody optymalne dawki środków wynosiły: Flokor 1ASW – $200 \mu\text{l}/\text{dm}^3$ i Stabpol K – $150 \mu\text{l}/\text{dm}^3$, natomiast dla układu stosowanego w kopalni: dawka siarczanu(VI) glinu(III) – $600 \mu\text{l}/\text{dm}^3$ oraz Stabpolu K – $500 \mu\text{l}/\text{dm}^3$. W wyniku badań uzyskano znaczne różnice objętości oraz struktury osadów pokoagulacyjnych (rys. 7). W przypadku zastosowania koagulantu Flokor 1ASW objętość osadów pokoagulacyjnych wynosiła $32 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, natomiast użycie siarczanu(VI) glinu(III) powodowało powstanie ponad dwukrotnie większej ilości osadu ($84 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$). Ponadto struktura osadów uzyskanych po koagulacji Flokorem 1ASW była lepsza (większe i lepiej



Rys. 6. Woda po koagulacji z flokulacją przy użyciu optymalnych dawek środków Flokor 1ASW i Stabpol K ($0,6 \mu\text{l}/\text{dm}^3$) po 30 min sedymentacji osadów pokoagulacyjnych

Fig. 6. Water after coagulation–flocculation with the use of optimum doses of Flokor 1ASW and Stabpol K ($0.6 \mu\text{l}/\text{dm}^3$) after 30 min post-coagulation sedimentation

wykształcone kłaczkii), co umożliwiłoa znacznie szybszą sedymentację. Dodatkowo po koagulacji siarczanem(VI) glinu(III) pozostawała lekka mętność fazy nadosadowej (nieusuwalna podczas filtracji na sączkach 0,45 mm, co nie powinno negatywnie wpływać na proces zatłaczania wody).

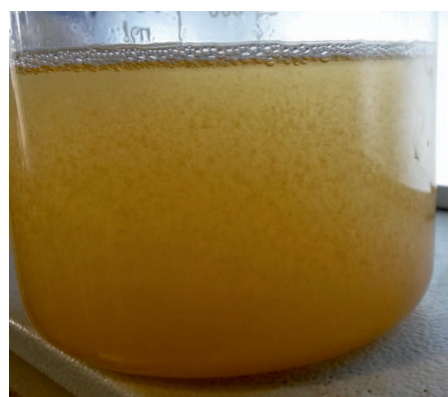


Rys. 7. Porównanie efektów koagulacji zanieczyszczeń przy użyciu koagulantów: Flokloru 1ASW (200 µl/dm³) i siarczanu(VI) glinu(III) (600 µl/dm³) po 60 min sedymentacji (badania laboratoryjne)

Fig. 7. Comparison of impurities coagulation effects with the use of coagulants: Floklor 1ASW (200 µl/dm³) and aluminum(III) sulphate(VI) (600 µl/dm³) after 60 minutes of sedimentation (laboratory tests)

Po wyznaczeniu dawek środków chemicznych przeprowadzono test przemysłowy (test nr 1). Do zbiornika z wodą złożową (40 m³) wpompowano koagulant Floklor 1ASW w ilości 200 µl/dm³ i intensywnie mieszano przez 10 min, wykorzystując układ napowietrzania. Następnie dodano flokulant Stabpol K w ilości 150 µl/dm³ i kontynuowano intensywne mieszanie przez 10 min. Etap wolnego mieszania prowadzono przez kolejne 10 min, obniżając intensywność napowietrzania do około 25% wyjściowej wartości. Po wyłączeniu napowietrzania rozpoczęto etap sedymentacji, którego efektywność oceniano, pobierając próbki wody ze środkowej partii zbiornika.

W trakcie prowadzonych obserwacji odnotowano powstawanie drobnych kłaczek osadów pokoagulacyjnych, jednakże etap flokulacji przebiegał nieprawidłowo, pozostawiając dużą część drobnych cząstek osadu niezagregowanych, a sedymentacja zachodziła bardzo powoli (rys. 8). Dopiero po ponad 2 godzinach osady uległy sedymentacji w stopniu, który pozwalała na przepompowanie wody nadosadowej do zbiornika wody zatłaczanej. Przeprowadzona analiza fazy nadosadowej (tab. 2) wykazała obecność cząstek stałych w ilości 12,6 mg/dm³ oraz nieco podwyższoną zawartość żelaza (2,36 mg/dm³) w odniesieniu do testu doboru dawek koagulantu i flokulantu.



Rys. 8. Próbkka wody złożowej pobrana ze zbiornika po koagulacji z flokulacją i 30-minutowej sedymentacji zanieczyszczeń – testy kopalniane

Fig. 8. Reservoir water sample taken from the reactor after coagulation–flocculation and 30 min sedimentation – industrial tests

Po przeanalizowaniu trybu postępowania podczas koagulacji wyciągnięto wnioski, które wdrożono podczas kolejnej próby oczyszczania wody złożowej (test nr 2). Zastosowano dłuższy czas (20 min) potrzebny do rozprowadzenia koagulantu i przebiegu reakcji strącania osadów oraz dłuższy czas (20 min) rozprowadzania flokulantu. Po drugie, etap wolnego mieszania (Bubakova i Pivokonsky, 2012; Zhongguo et al., 2013), kluczowy dla przebiegu agregacji cząstek osadów, został wydłużony do 30 min przy jednoczesnym obniżeniu do minimalnego poziomu przepływu powietrza wywołującego efekt mieszania. Dodatkowo, ze względu na znacznie większą objętość oczyszczanej wody i niższą efektywność działania w warunkach przemysłowych niż w laboratoryjnych, zdecydowano o 20-procentowym zwiększeniu ilości koagulantu i flokulantu dozowanych do zbiornika w stosunku do ilości ustalonych w badaniach dla tej partii wody.

W teście nr 2 dla wody złożowej (37 m³) po procesie napowietrzania przeprowadzono laboratoryjny dobór dawek środków chemicznych: Floklor 1ASW – optymalna dawka 180 µl/dm³ i Stabpol K – 180 µl/dm³. Sprawdzono ponadto,

Tabela 2. Wyniki analiz wody złożowej po procesie przygotowania do zatłoczenia w warunkach przemysłowych

Table 2. Analyses of reservoir water after treatment before injection in industrial conditions

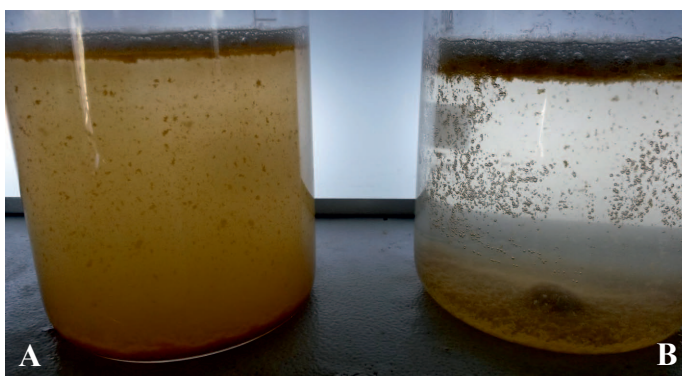
	Test nr 1	Test nr 2
Odczyn wody złożowej po napowietrzaniu (pH)	5,4	5,7
Dawka środka Floklor 1ASW [µl/dm ³]	200	216
Dawka środka Stabpol K [µl/dm ³]	150	216
Objętość osadów pokoagulacyjnych [cm ³ /dm ³]	150*	63
Zawartość żelaza w fazie nadosadowej [mg/dm ³]	2,36	0,39
Zawartość cząstek stałych w fazie nadosadowej [mg/dm ³]	12,6	0,42

* Faza nadosadowa mętna z zawieszonymi cząstkami osadu, osad pokoagulacyjny słabo wykształcony, trudno sedymentujący.

że 20-procentowe zwiększenie ilości środków nie powoduje ich przedawkowania, a jedynie nieznaczne zwiększenie objętości uzyskanych osadów pokoagulacyjnych.

Zgodnie z założeniami zwiększono ilości środków dodawanych do zbiornika i zastosowano Flokor 1ASW w dawce 216 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$ oraz Stabpol K w dawce 216 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$. Po dodaniu środków i upływie wyznaczonego czasu szybkiego mieszania obniżono przepływ powietrza do minimalnego poziomu możliwego do uzyskania w warunkach pracy instalacji i utrzymywano wolne mieszanie przez 30 min. Przebieg procesu kontrolowano, pobierając okresowo próbki wody złożowej ze strefy środkowej zbiornika przez króciec do poboru próbek.

Przeprowadzone obserwacje potwierdziły kluczową dla procesu koagulacji rolę etapu wolnego mieszania. W próbce wody pobranej pod koniec etapu szybkiego mieszania po dodaniu koagulantu i flokulantu – obserwowano drobne cząstki osadu z niewielkim udziałem cząstek sflokulowanych, które trudno ulegały sedymentacji. Natomiast w próbce pobranej pod koniec etapu wolnego mieszania zauważono obecność znacznie lepiej wykształconych flokuł osadu, których sedymentacja następowała w krótkim czasie (rys. 9).



Rys. 9. Próbkę wody złożowej pobrane ze zbiornika podczas etapu mieszania szybkiego (A) i wolnego (B) po dodaniu flokulantu Stabpol K – test kopalniany nr 2. Na zdjęciu: czas sedymentacji próbki A wynosił 40 min, a próbki B – 10 min

Fig. 9. Reservoir water samples taken from the reactor during quick (A) and slow (B) mixing stages after dosing the Stabpol K flocculant – industrial test no. II. In the photo: sedimentation time of sample A was 40 min, and sample B – 10 min

Dalsze obserwacje potwierdzały powolną sedymentację próbki wody pobranej przed etapem wolnego mieszania (A), która nawet po dwugodzinnej sedymentacji w zlewie nadal posiadała liczne cząstki osadu zawieszony w całej objętości wody nadosadowej, a dodatkowo wykazywała silne, nieprzemijające zmętnienie i barwę świadczącą o unoszeniu się drobnych cząstek tlenków żelaza. Próbkę wody (C) pobrana ze zbiornika po 30 min wolnego mieszania i kolejnych 30 min etapu sedymentacji (z tego samego króćca) nie wykazywała w swojej objętości cząstek osadów, a jedynie

wyraźnie widoczne zmętnienie, nieusuwalne za pomocą filtracji na sączku 0,45 μm . Niewielka ilość osadu utrzymywała się na powierzchni wody, co było spowodowane obecnością drobnych pęcherzyków powietrza unoszących cząstki osadu – po lekkim mechanicznym mieszaniu osady z powierzchni wody opadały na dno. Biorąc pod uwagę fakt, że zmętnienie fazy nadosadowej nie występowało w badaniach laboratoryjnych, istnieje możliwość, że było ono spowodowane wykorzystaniem powietrza do przeprowadzenia etapów szybkiego i wolnego mieszania podczas procesu koagulacji w instalacji przemysłowej. Przeprowadzona analiza (tab. 2) potwierdziła dobrą efektywność przygotowania wody do zatłoczenia – uzyskano stosunkowo niską objętość osadów pokoagulacyjnych oraz niewielką ilość zawieszin i żelaza obecnych w fazie nadosadowej.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania laboratoryjne nad zastosowaniem wytypowanego koagulantu Flokor 1ASW wykazały jego wysoką skuteczność w szerokim zakresie odczynu wody – od lekko zasadowego ($\text{pH} = 8,0$) do kwaśnego ($\text{pH} = 4$). Efektywność usuwania cząstek stałych z objętości cieczy wzrastała wraz z obniżaniem się pH , jednak w przypadku odczynu kwaśnego odnotowano wzrost zawartości żelaza rozpuszczonego wtórnie w wodzie, co po zatłoczeniu może być przyczyną zachodzenia niekorzystnych reakcji w kontakcie ze skałą złożową (np. w wyniku rozpuszczenia minerałów i zobojętnienia odczynu wody, a następnie wytrącenia osadów tlenków i wodorotlenków żelaza) i obniżania przepuszczalności kolektora skalnego.

Zastosowanie nowoczesnego koagulantu Flokor 1ASW o wysokiej skuteczności działania w szerokim zakresie pH powoduje, że korekta tego parametru w większości przypadków nie jest już konieczna dla stworzenia właściwych warunków prowadzenia procesu oczyszczania i uzyskania optymalnej efektywności koagulacji. Ponadto optymalne dawki środka Flokor 1ASW są około 2-krotnie niższe niż stosowanego obecnie siarczanu(VI) glinu(III), przy jednoczesnej lepszej efektywności oczyszczania wody.

Osady pokoagulacyjne uzyskiwane przy zastosowaniu Flokoru 1ASW są dobrze wykształcone i szybko sedymentują (czas sedymentacji w testach kopalnianych wynosił około 1 godziny), co może przyczynić się do znacznego skrócenia etapu sedymentacji osadów i przyspieszenia całego procesu przygotowania wody do zatłoczenia. Ponadto stosowanie mniejszych dawek Flokoru 1ASW w porównaniu z siarczanem(VI) glinu(III) powoduje obniżenie objętości uzyskiwanych osadów pokoagulacyjnych, co przekłada się na obniżenie kosztów ich likwidacji.

W przypadku pozyskania do zatłoczenia wód o odczynie zasadowym (pH powyżej 8,0) należy je zmieszać, w miarę możliwości, z innymi wodami w celu obniżenia odczynu, wykonać korektę odczynu przez dodatek kwasu lub zastosować (po uprzednim przeprowadzeniu laboratoryjnych testów skuteczności) koagulant o niskim odczynie ($0,5 \leq \text{pH} \leq 1,0$) i niskiej zasadowości, ewentualnie siarczan(VI) glinu(III). Użycie dużych ilości koagulantu w celu skorygowania odczynu niesie ze sobą niebezpieczeństwo przedawkowania, co powoduje powstanie większych ilości zawiesin, ich stabilizację w objętości wody oraz utrudnioną sedymentację, i musi być bezwzględnie poprzedzone badaniami laboratoryjnymi.

Biorąc pod uwagę właściwości wód złożowych przygotowywanych do zatłoczenia, których odczyn po etapie napowietrzania przeważnie mieści się w granicach od 7,5 do 5,0, badany koagulant Flokor 1ASW stanowi znacznie efektywniejsze rozwiązanie od tradycyjnie stosowanego siarczanu(VI) glinu(III), wymagającego przeprowadzenia korekty odczynu wody i powodującego powstanie większych objętości osadów pokoagulacyjnych.

Artykuł powstał na podstawie pracy INiG – PIB pt. *Laboratoryjny dobór i próby przemysłowe koagulantów w aspekcie obniżenia wpływu pH na przygotowanie wód do zatłoczenia na OZG Krasne*, zrealizowanej na zlecenie PGNiG, nr zlecenia: 420/KE/2018, nr archiwalny: KE-4100-142/2018.

Literatura

- Biały E., 2016. Wykorzystanie enzymów do udrażniania strefy przyodwiertowej po dowiecaniu. *Nafta-Gaz*, 11: 926–933. DOI: 10.18668/NG.2016.11.05.
- Biernat H., Kulik S., Noga B., Kosma Z., 2011. Próba zapobiegania kolmatacji geotermalnych otworów zatłaczających w wyniku zastosowania supermiękkiego kwasowania. *Modelowanie Inżynierskie*, 42: 59–66.
- Bubakova P., Pivokonsky M., 2012. The influence of velocity gradient on properties and filterability of suspension formed during water treatment. *Separation and Purification Technology*, 92: 161–167. DOI:10.1016/j.seppur.2011.09.031.
- Cui H., Huang X., Yu Z., Chen P., Cao X., 2020. Application progress of enhanced coagulation in water treatment. *Royal Society of Chemistry*, 10: 20231–20244. DOI: 10.1039/d0ra02979c.
- Crus D., Pimentel M., Russo A., Cabral W., 2020. Charge Neutralization Mechanism Efficiency in Water with High Color Turbidity Ratio Using Aluminium Sulfate and Flocculation Index. *Water*, 12(572): 1–17. DOI:10.3390/w12020572.
- Dubiel S., Uliasz-Misiak B., Ziaja J., Stachowicz K., 2015. Problemy bezpieczeństwa prac podczas rekonstrukcji odwiertów eksploatacyjnych. *Przegląd Górniczy*, 12: 106–115.
- He W., Xie Z., Lu W., Huang M., Ma J., 2019. Comparative analysis on floc growth behaviors during ballasted flocculation by using aluminum sulphate (AS) and polyaluminum chloride (PACl) as coagulants. *Separation and Purification Technology*, 213: 176–185. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.12.043.
- Jakubowicz P., 2010. Wybrane problemy zagospodarowania odpadów wód kopalnianych. *Nafta-Gaz*, 5: 383–389.
- Jakubowicz P., Steliga T., 2012. Assessment of the Main Threats to Injection Well Damage Caused by Reservoir Waters using AquaChem Software as well as Laboratory Tests Application. *Nafta-Gaz*, 10: 655–660.
- Jakubowicz P., Steliga T., 2017. Efektywność działania nowoczesnych koagulantów glinowych w warunkach obniżonego pH wód z formacji łupkowych. *Nafta-Gaz*, 3: 169–176. DOI: 10.18668/NG.2017.03.04.
- Jakubowicz P., Steliga T., Bąk W., 2006. Analiza wpływu wytypowanych zanieczyszczeń na proces zatłaczania wód złożowych i ścieków do horyzontów chłonnych. *Wiertnictwo Nafta Gaz*, 25(2): 813–820.
- Kluk D., 2011. Badania procesu mieszania wód zatłaczanych z wodami złożowymi o zróżnicowanych potencjałach elektrochemicznych. *Nafta-Gaz*, 2: 98–106.
- Krogulec E., Sawicka K., Zabłocki S., 2018. Przegląd metod intensyfikacji wydobywania kopalni i uwarunkowań zwiększenia chłonności odwiertów. *Górnictwo Odkrywkowe*, 2: 57–62.
- Lee C.S., Robinson J., Chong M.F., 2014. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6): 489–508. DOI: 10.1016/j.psep.2014.04.010.
- Lewkiewicz-Małysa A., Konopka E., 2009. Ochrona naturalnych właściwości zbiornikowych górotworu jako składowiska odpadów wód złożowych. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 4: 177–188.
- Masłowski M., 2009. Nowa metoda usuwania osadu filtracyjnego w otworach kierunkowych. *Nafta-Gaz*, 7: 536–543.
- Muggeridge A., Cockin A., Webb K., Frampton H., Collins I., Moulds T., Salino P., 2014. Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 372: 1–25. DOI: 10.1098/rsta.2012.0320.
- Naceradska J., Pivokonska L., Pivokonsky M., 2019. On the importance of pH value in coagulation. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, 63(3): 222–230.
- Nasr-El-Din H.A., Al-Otaibi M.B., Al-Qahtani A.A., Samuel M.M., 2007. An Effective Fluid Formulation to Remove Drilling Fluid Mud Cake in Horizontal and Multi-Lateral Wells. *Society of Petroleum Engineers*. DOI: 10.2118/87960-PA.
- Nunes M., Bedrikovetsky P., Newbery B., Palve R., Furtado C., De Souza A.L., 2010. Theoretical Definition of Formation Damage Zone With Applications to Well Stimulation. *Journal of Energy Resources Technology*, 132: 1–7. DOI: 10.1115/1.4001800.
- Rubinstein J.L., Mahani A.B., 2015. Myths and Facts on Wastewater Injection, Hydraulic Fracturing, Enhanced Oil Recovery, and Induced Seismicity. *Seismological Research Letters*, 86(4): 1060–1067. DOI: 10.1785/0220150067.
- Sahu O.P., Chaudhari P.K., 2013. Review on Chemical Treatment of Industrial Waste Water. *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, 17(2): 241–257.
- Steliga T., Jakubowicz P., Kapusta P., 2015. Changes in toxicity during treatment of wastewater from oil plant contaminated with petroleum hydrocarbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90: 1408–1418. DOI: 10.1002/jctb.4442.
- Steliga T., Jakubowicz P., Wojtowicz K., Kluk D., 2018. Zastosowanie testów toksykologicznych w przemyśle naftowym. *Nafta-Gaz*, 9: 684–689. DOI: 10.18668/NG.2018.09.07.
- Teh C.Y., Budiman P.M., Shak K.P.Y., Wu T.Y., 2016. Recent Advancement of Coagulation–Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(16): 4363–4389. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b04703.
- Uliasz-Misiak B., Chruszcz-Lipska K., 2017. Aspekty hydrogeochemiczne związane z mieszaniami wód złożowych zatłaczanych do złoża węglowodorów. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 33(2): 69–80. DOI: 10.1515/gospo-2017-0017.

- Uliasz-Misiak B., Dubiel S., 2015a. Aspekty środowiskowe w zarządzaniu złożem węglowodorów w fazie jego zagospodarowania. *Przegląd Górniczy*, 4: 6–62.
- Uliasz-Misiak B., Dubiel S., 2015b. Problemy rekonstrukcji odwiertów geotermalnych. *Przegląd Górniczy*, 7: 55–61.
- Wei N., Zhang Z., Liu D., Wu Y., Wang J., Wang Q., 2015. Coagulation behavior of polyaluminum chloride: Effects of pH and coagulant dosage. *Chin. J. Chem. Eng.*, 23: 1041–1046. DOI: 10.1016/j.cjche.2015.02.003.
- Zand A.D., Haveidi H., 2015. Comparing Aluminium Sulfate and Poly-Aluminium Chloride (PAC) Performance in Turbidity Removal from Synthetic Water. *Journal of Applied Biotechnology Reports*, 2(3): 287–292.
- Zhang Z., Wang J., Liu D., Li J., Wang X., Song B., Yue B., Zhao K., Song Y., 2017. Hydrolysis of polyaluminum chloride prior to coagulation: Effects on coagulation behavior and implications for improving coagulation performance. *Journal of Environmental Sciences*, 57: 162–169. DOI: 10.1016/j.jes.2016.10.014.
- Zhongguo Z., Dan L., Dandan H., Duo L., Xiaojing R., Yanjun C., Zhaokun L., 2013. Effects of slow-mixing on the coagulation performance of polyaluminum chloride (PACI). *Chin. J. Chem. Eng.*, 21(3): 318–323. DOI: 10.1016/S1004-9541(13)60463-2.
- Zhou F., Hu B., Cui B., Liu F., Liu F., Wang W., Liu Y., Lu R., Hu Y., Zhang Y., Wu J.G., 2014. Preparation and Characteristics of Polyaluminium Chloride by Utilizing Fluorine-Containing Waste Acidic Mother Liquid from Clay-Brine Synthetic Cryolite Process. *Journal of Chemistry*, 1–7: DOI: 10.1155/2014/274126.

Akty prawne

Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r., tekst jednolity Dz.U. z 2020 r. poz. 797 z późn. zm.

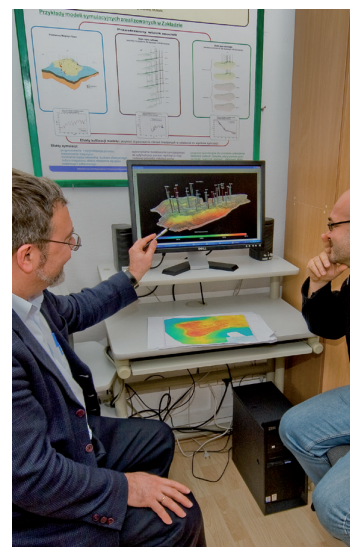


Mgr Piotr JAKUBOWICZ

Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy ul. Lubicz 25 A 31-503 Kraków E-mail: piotr.jakubowicz@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU SYMULACJI ZŁOŻ WĘGLOWODORÓW I PMG

- sporządzanie ilościowych charakterystyk złóż naftowych (konstruowanie statycznych modeli złożowych);
- analizy geostatystyczne dla potrzeb projektowania modeli złóż naftowych, w tym PMG i wielofazowych obliczeń wolumetrycznych;
- konstruowanie dynamicznych symulacyjnych modeli złóż i ich kalibracja;
- wszechstronne badania symulacyjne dla potrzeb:
 - » weryfikacji zasobów płynów złożowych,
 - » metod wspomagania wydobycia (zattaczanie gazu lub wody, procesy WAG, procesy wypierania mieszającego, oddziaływanie chemiczne),
 - » optymalizacji rozwiercania i udostępniania złóż,
 - » prognozowania złożowych i hydraulicznych (w tym termalnych) charakterystyk odwiertów (w szczególności poziomych) dla celów optymalnego ich projektowania,
 - » sekwestracji CO₂;
- projektowanie, realizacja i wdrażanie systemów baz danych dla potrzeb górnictwa naftowego.



Kierownik: dr Wiesław Szott Adres: ul. Armii Krajowej 3, 38-400 Krosno
Telefon: 13 436 89 41 w. 5104 Faks: 13 436 79 71 E-mail: wieslaw.szott@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
– Państwowy Instytut Badawczy