



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2011 00840**

(22) Data de depozit: **25.08.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.05.2013 BOPI nr. **5/2013**

(71) Solicitant:

- **AXINTE MIRCEA SORIN**,
BD. ION MIHALACHE NR. 40, AP. 10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- **OROSZ MIHAI**,
STR. TUDOR VLADIMIRESCU NR. 26,
BL. C4, AP. 29, CÂMPINA, PH, RO;
- **FITI ALEXANDRU**,
STR. PROF. DR. DIMITRIE GRECESCU
NR. 16, AP. 1, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
- **APOLZAN ADRIAN**,
STR. VIRGIL MADGEARU NR. 22, ET. 3,
AP. 3-1, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- **HOHLER ALEXANDRU ERNEST**,
STR. MĂRȚIȘOR NR. 2-4, BL. PETROL,
SC. C, AP. 9, ARAD, AR, RO

(72) Inventatori:

- **AXINTE MIRCEA SORIN**,
BD. ION MIHALACHE NR. 40, AP. 10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- **OROSZ MIHAI**, STR. TUDOR
VLADIMIRESCU NR. 26, BL. C4, AP. 29,
CÂMPINA, PH, RO;
- **FITI ALEXANDRU**,
STR. PROF. DR. DIMITRIE GRECESCU
NR. 16, AP. 1, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
- **APOLZAN ADRIAN**,
STR. VIRGIL MADGEARU NR. 22, ET. 3,
AP. 3-1, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- **HOHLER ALEXANDRU ERNEST**,
STR. MĂRȚIȘOR NR. 2-4, BL. PETROL,
SC. C, AP. 9, ARAD, AR, RO

(54) **PROCEDEU DE MANAGEMENT AL DEȘEURILOR AFLATE
SUB FORMĂ DE GUDROANE ACIDE, DETRITUS, NĂMOLURI
ȘI ȘLAMURI, PRIN TRATAREA ȘI TRANSFORMAREA ÎN
PASTE POMPABILE, INJECTABILE ÎN FORMAȚIUNI
GEOLOGICE SUBTERANE, FISURATE-FRACTURATE,
RESPECTIV, ÎN ROCI POROASE CU PERMEABILITATE
RIDICATĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere, din deșeuri, a unei paste pompabile care se poate injecta în formațiuni geologice fisurate sau fracturate sau în roci poroase cu permeabilitate ridicată. Procedeu conform invenției constă în neutralizarea deșeurilor sub formă de gudroane acide, detritusuri, nămoluri și șlamuri, cu

2...5% oxid de calciu, 5...15% carbonat de calciu și 1...3% zeoliți de calciu, rezultând un produs sub formă de pastă omogenă, ușor pompabil.

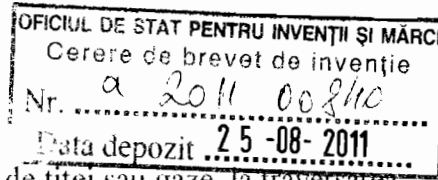
Revendicări: 5
Figuri: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Procedeu de management al deseurilor aflate sub forma de gudroane acide, detritus, namoluri si slamuri, prin tratarea si transformarea in paste pompabile injectabile in formatiuni geologice subterane fisurate - fracturate, respectiv in roci poroase cu permeabilitate ridicata

Autori: Mihai OROSZ, Sorin Mircea AXINTE, Alexandru FITI, Adrian APOLZAN, Alexandru KOHLER



Descriere:

Este cunoscut faptul ca in operatiile de foraj la sondele de titei sau gaze, la traversarea formatiunilor geologice cu compozitie litologica variata (marne, argile, gresii, carbonati de calciu si magneziu), sapa de foraj disloca particule cu diametre variabile cuprinse intre 1-3 μm si cativa centimetri.

Aceste particule sunt aduse la suprafata prin intermediul diverselor fluide de foraj a caror tipologie este determinata de reactivitatea rocilor.

Materialul adus la suprafata are caracteristici determinate de reactivitatea straturilor (rocilor) parcurse la foraj, tipul fluidului de foraj folosit si adancimea sondei.

Datorita interactiunii fizico-chimice variabile, la suprafata ajung particule cu diferite grade de erodare si hidratare care sunt adsorbite fizic sau chimic (chemosorbție) in proportie de 20 - 40% de fluidul de foraj. Dimensiunea si consistenta detritusului (solid de diferite grade de plasticitate) separat cu ajutorul sitelor vibratoare, variaza semnificativ.

In mod asemanator nocivitatea si impactul asupra mediului inconjurator variaza semnificativ in functie de fluidul de foraj utilizat.

Legislatia de mediu indiferent de zona (Europa, Asia, America de Nord si America de Sud), interzice depozitarea acestor reziduuri in batale, precum si deversarea acestora.

De mentionat este si faptul ca in afara detritusului, in urma hidratarii (dispersare si umflare) a unei parti din roca dislocata, rezulta si o cantitate semnificativa de fluid excedentar.

Masa detritusului, respectiv a fluidului excedentar se cifreaza, la sondele cu adancimi cuprinse intre 500 si 4500 de metri, la cantitatitati cuprinse intre 350-1200 tone de detritus si 200 -1000 metri cubi de fluid excedentar.

O prima masura de limitare a efectelor nocive asupra mediului a fost minimizarea cantitatilor si volumelor de fluide de foraj, utilizarea fluidelor inhibitive si eliminarea din compozitia fluidelor de foraj a aditivilor toxici respectiv crearea si utilizarea unor aditivi biodegradabili. Desi aceste noi solutii au fost implementate, in lume exista mari suprafete de ternuri degradate (vezi SUA), fapt ce a condus la interzicerea stocarii si deversarii acestor deseuri inca din anii 1980 -1985.

Pentru tratarea acestor deseuri istorice au fost elaborate in decursul anilor o serie de procedee de tratare: incinerare in fabrici de ciment, desorbție termica, bioremediere, solidificare cu agenti chimici, injectare in mine sau saline abandonate, injectare in subterane cu permeabilitati ridicate sau cu pierderi de circulatie, etc.[1],[2],[3].

Analiza critica a acestor metode a pus in evidenta o serie de dezavantaje si inconveniente tehnologice dupa cum urmeaza:

- ◆ reziduurile solide (care nu sunt total inertizate) sunt depozitate ulterior in gropi ecologice,
- ◆ detritusul provenit de la fluidele de foraj care contin cloruri nu sunt agreate la incinerare (870-1200 $^{\circ}\text{C}$) in fabricile de ciment, datorita gradului avansat de coroziune pe care il induce, precum si a faptului ca necesita operatii de pregatire complexe (macinare, sortare, floculare, coagulare a particulelor coloidale rezultate - de 2- 63 μm , care apar sub forma de praf). Totodata la ardere se degaje in atmosfera noxe sub forma oxizi de sulf si azot,

- ♦ desorbția termică a detritusului provenit de la fluidele SBM (Synthetic Base Mud) este un procedeu puternic energofag (consumă o cantitate de energie de 5 până la 10 ori mai mare decât la injecție), produsele generate prin centrifugare nu pot atinge conținutul de substanțe organice admis la evacuare (20-30 mg/l). Totodată la desorbție în jurul temperaturii de 320 °C apare pericolul de explozie,
- ♦ solidificarea presupune amestecul intim al deseului și neutralizantului în instalații speciale, care presupune consum mare de reactivi (oxid și carbonat de calciu), polimeri organici, etc., mai mare cu 20% față de procedeu propus, presupunând totodată existența unor celule de depozitare perfect izolate cu o capacitate mai mare cu 50% față de cantitatea excavată. Totodată tratamentul aplicat nu prezintă o fiabilitate mai mare de 5-10 ani.

Evaluarea tehnico-economică a metodelor a pus în evidență faptul că, metodele de injecție în formațiuni geologice cu permeabilitate mare sau gradienti de fisurare mici, reprezintă în mod incontestabil cea mai eficientă metodă [4], dovada fiind faptul că milioane de tone de detritus și fluide excedentare sunt injectate în peste 300 de locații în lume.

Aducerea detritusului, gudroanelor acide, slămurilor și noroaielor nocive din diferite industrii, stocate în halde, iazuri și gropi ecologice, în formă de paste omogene ușor pompabile (cu o vâscozitate aparentă de max. 50 cP și vâscozități plastice de 35-40 cP), reprezintă noutatea procedurii de management al acestor deseuri.

Trararea și aducerea deșeurilor enunțate în paste pompabile presupune o tehnologie și procese chimice de tratare – condiționare specifice fiecărui deșeu în parte, realizabile într-o instalație adecvată.

Noutatea tehnică și avantajul metodei de transformare constă în stabilirea (în urma analizelor) a unor procese chimice simple și ieftine care să permită transformarea rapidă a gudroanelor acide, detritusului, slămurilor și a noroiului în paste omogene, fără a implica fenomene care ar afecta siguranța personalului operativ și fără a genera factori poluanți pentru atmosferă.

Descrierea generală a componentelor instalațiilor de tratare a deșeurilor și de obținere a pastei injectabile:

A. La locul de prelevare:

1. Instalație de stripare pentru prevenirea degajărilor de praf și pulberi (dacă este cazul),
2. Mijloace de dislocare și tratare preliminară în vederea transportului (pompa de namol sau snec de prelevare și transport, prevăzut cu instalație de dozare a neutralizantului - oxid și carbonat de calciu, bicarbonat de sodiu, paste provenite de la alte deseuri cu pH adecvat, excavator cu cupă, etc.),
3. Mijloace de transport adecvate (cisterne sau basculante în funcție de consistența deseului)

B. La locul de tratare:

1. Palnie de alimentare (Hooper)
2. Banda transportoare sau snec
3. Unitate de site vibratoare echipate cu site de 40 - 80 de mesh
4. Haba de tratare - omogenizare prevăzută cu dozatoare și agitator
5. Moara cu ciocanele sau moara coloidală pentru prelucrarea (macinarea) reziduurilor grosiere reținute pe site
6. Unitate de monitorizare racordată la unitatea de pompare a pastei (în sonda)

Descrierea metodelor de obtinere a pastei injectabile pentru diferite tipuri de deseuri

1. Gudroane acide

Procedeul consta in neutralizarea partiala la excavare prin adaugare de oxid (2-5%) si carbonat (5-15%) de calciu, prin intermediul unui sneec, in vederea securizarii transportului. La sonda intr-o halda de cca.70 metri cubi echipata cu agitator, palnie mixer (pe principiu Venturi) si pusti submergente, deseurile pretratate la locul recoltarii se transforma prin procedee simple (similare celor folosite la fluidele de foraj), intr-o pasta pompabila. Transformarea consta in diluare cu apa si reglarea pH-ului in zona 6 - 8 prin tratare cu oxid si carbonat de calciu, adaugare de surfactant (surfactant anionic cu efect de solubilizare si emulsionare) 10 g/kg, dispersant polimeric (copolimer vinil - carboxilic) 10g/Kg, solubilizant apa 500 ml/Kg, emulsionant 20 g/Kg si 1 - 3% zeoliti (0,15 mm) sau perlite expandabile (0,1-5 mm) destinate absorbtiei gazelor sulfuroase.

2. Detritusul provenit de la fluide de foraj pe baza de apa (natural, polimer, KCl-glicoli, sarat - saturat, gips).

La fluidele pe baza de apa nu apar probleme deosebite dupa trecerea pe site vibratoare. Materialul se fluidizeaza cu apa 250 ml/Kg si un fluidizant de tip polimer dispersant cu masa moleculara redusa 25g/Kg. Partea retinuta pe site se va dirija spre unitatea de maruntire, rezultatul procesului de maruntire fiind redirijat spre unitatea de alimentare. In general pH-ul trebuie mentinut intre 8 - 9,5. pH-urile mai mari se vor regla prin adaos de bicarbonat de sodiu in cantitati stoichiometrice sau prin adaos de la alta sonda cu pH mai redus (fluid normal). In cazurile rare in care detritusul provine de la sonde unde la foraj s-a traversat o gresie sau o formatiune carbonatica (inerte) si care nu dezvoltă o structura, iar pasta preparata are tendinta de depunere in conditii statice (la intreruperea circulatiei), pentru a preveni obturatia liniilor de circulatie - pompare, se recomanda utilizarea unui polimer vascozant, 15 g/Kg.

3. Detritusul provenit de la fluide tip emulsie inversa-SBM

Atat din considerente economice cat si din considerente tehnice, se indeparteaza uleiul mineral pana la o concentratie remanenta de 2 - 6%, prin tehnologia de desorbție termica in cuptoare - tunel de microunde si ulterior se trateaza detritusul cu 0,05 - 0,15 % amestec de substante tensioactive (anionica si cationica) cu hidrofilitate ridicata (HLB>12), in vederea inversarii emulsiei (spalarea detritusului si generarea capacitatii acestuia de a fi umectat cu apa), ceea ce va permite hidratarea si dispersarea in apa a detritusului, respectiv dezintegrarea si transformarea in pasta omogena pompabila.

Inversarea emulsiei conduce de asemenea la mentinerea unor suprafete metalice curate in instalatie.

4. Slamuri si namoluri cu alcalinitate ridicata

Transformarea in paste pompabile cu nocivitate redusa a slamurilor si namolurilor cu alcalinitate ridicata (pH \approx 13 - 14) provenit de la fabricarea aluminei din bauxita, a reprezentat si reprezinta in continuare o problema deosebita, deoarece acest namol este deosebit de periculos datorita causticitatii ridicate. Prin uscare, degaja in atmosfera pulberi nocive cu un continut ridicat de metale grele, arsen, etc.

Datorita caracteristicilor namolului se impune prevenirea imprastierii in atmosfera a pulberilor si reducerea drastica a pH - ului inaintea operatiei de prelevare a materialului. Cea mai ieftina si eficienta metoda de prelevare consta in striparea concomitenta cu apa si dioxid de carbon a materialului intarit la marginea iazurilor, folosind un dispozitiv tip frită prin care se sufla dioxid de carbon controland pH - ul.

Materialul poate fi prelevat o data cu atingerea unui pH = 11 -11,5.

O data prelevat, materialul se transporta la sonda unde se trateaza in habe cu o solutie de acid clorhidric 7 %, pana pH-ul devine 8. Prin adaos de polimer vascozant 10g/Kg si sita zeolitica sau perlita expandabila 1-3%, se obtine pasta pompabila.

5. Slamuri si namoluri acide de consistenta anorganica

Industria clorosodica

In general slamurile si noroaiele provenite din industria de produse clorosodice contin reziduuri alcaline de carbonat de calciu.

Prelevarea acestor slamuri si noroaie se face prin stripare cu o solutie de acid clorhidric 3 %, care are rolul de a reduce pH-ul alcalin sub valoarea $pH \leq 8$. Reglarea vascozitatii pastei de injectie se face prin adaugare de dispersant polimeric (copolimer vinil-carboxilic) 5 -10 g/Kg.

Industria de ingrasaminte anorganice

In general slamurile si namolurile provenite din industria de ingrasaminte anorganice se preleveaza din depozit si se transporta la sonda unde sunt stripate cu apa, se neutralizeaza in functie de pH si se adauga 1-3 % zeolit sau perlita expandabila in vederea absorbtiei gazelor nocive ce pot apare in procesul de neutralizare. In pasta rezultata se adauga 10g/Kg agent surfactant (anionic si cationic) pentru crearea unui suport coloidal minim la injectare

6. Zguri si cenuse

Pot fi transformate in slamuri, respectiv paste, dupa o determinare exacta a compozitiei chimice a acestora, in vederea stabilirii procedului optim de tratare.

Prin trecerea acestora printr-o moara cu ciocanele (sau moara coloidala si sitarea pe o sita vibratoare de 40 - 80 mash), adaugarea de apa 300 - 500 ml/Kg si de amestec surfactant (anionic si cationic) 15 g/Kg, se obtine o pasta injectabila cu suport coloidal.

Bibliografie

1. Veil, J.A. , "Drilling Waste Management-Past, Present and Future " SPE 77388;
2. Richardson, T.E. "Drill Cuttings Solidification for Wetlands Restoration", U.S. Patent 632248 B, Nov. 27, 2001;
3. Flemmer, H., " System for Treating Drilling Mud Containing Potassium Chloride Mud for Disposal" U.S. Patent 537.2458, dec, 13, 1994;
4. Web-www.ead.anl.gov/dwm/techdesc/slurry/index "Fact Sheet Slurry Injection of Drilling Wastes";
5. Veil, J.A., Dusseault, M.B., "Evaluation of Slurry Injection Technology for Management of Drilling Wastes, W-31-109-ENG-38, May, 2003;
6. Puder, M.G., Bryson, B., Veil, J.A., "Compendium of Regulatory Requirements Governing Underground Injection of Drilling Wastes, W-31-109-ENG-39-11, February, 2003;
7. Terralong Technologies USA, Inc., "Development of Improved Oil Field Waste Injection Disposal Techniques, DE-AC26-99BC15222, Arcadia, CA, March, 31, 2002

Revendicari

1. Pasta injectabila a deseurilor de gudroane acide asa cum este prezentata in prezenta inventie, caracterizata prin aceea ca se prepara, dupa neutralizare cu oxid de carbonat de calciu la pH = 6 - 8, prin adaugare de surfactant (surfactant anionic cu efect de solubilizare si emulsionare) 10 g/kg, dispersant polimeric (copolimer vinil - carboxilic) 10g/Kg, solubilizant apa 500 ml/Kg , emulsionant 20 g/Kg si 1 - 3% zeoliti (0,15 mm) sau perlite expandabile (0,1-5 mm) destinate absorbtiei gazelor sulfuroase.
2. Detritusul provenit de la fluide tip emulsie inversa - SBM, asa cum este prezentat in prezenta inventie, caracterizat prin aceea ca se transforma in pasta pompabila dupa indepartarea uleiului mineral pana la o concentratie remanenta de 2 - 6%, prin tehnologia de desorbție termica in cuptoare - tunel de microunde si ulterior prin tratarea detritusului rezultat cu 0,05-0,15 % amestec de substante tensioactive (anionica si cationica) cu hidrofilitate ridicata (HLB>12), in vederea inversarii emulsiei (spalarea detritusului si generarea capacitatii acestuia de a fi umectat cu apa), ceea ce va permite hidratarea si dispersarea in apa a detritusului, respectiv dezintegrarea si transformarea in pasta omogena pompabila.
3. Obținerea pasteii injectabile din slamurile si namolurile cu alcalinitate ridicata asa cum este prezentata in prezenta inventie, caracterizata prin aceea ca se face prin tratare cu solutie de acid clorhidric 7 % in vederea neutralizarii, adaos de polimer vascozant 10g/Kg si sita zeolitica sau perlita expandabila 1 - 3% (destinat absorbtiei gazelor rezultate in procesul de neutralizare care se gasesc dizolvate fizic in material)
4. Obținerea pasteii injectabile din deseurile sub forma de slamuri si noroaie provenite din industria de produse clorosodice, asa cum este prezentata in prezenta inventie, caracterizata prin aceea ca se face prin stripare cu o solutie de acid clorhidric 3 %, care are rolul de a reduce pH-ul alcalin sub valoarea de 8 si reglarea vascozitatii pasteii de injectie prin adaugare de dispersant polimeric (copolimer vinil-carboxilic) 5-10 g/Kg .
5. Obținerea pasteii injectabile din deseurile provenite din industria de ingrasaminte chimice anorganice, aflate sub forma de slamuri sau noroaie, asa cum este prezentata in prezenta inventie, caracterizata prin aceea ca se face prin neutralizare functie de pH si adaugare de 1-3 % zeolit sau perlita expandabila, in vederea absorbtiei gazelor nocive ce pot apare in procesul de neutralizare. In pasta rezultata se adauga 10g/Kg agent surfactant (anionic si cationic) pentru crearea unui suport coloidal minim la injectare.

Fig.1 Prelevare deseuri solide si semilichide din halde, iazuri si bataluri

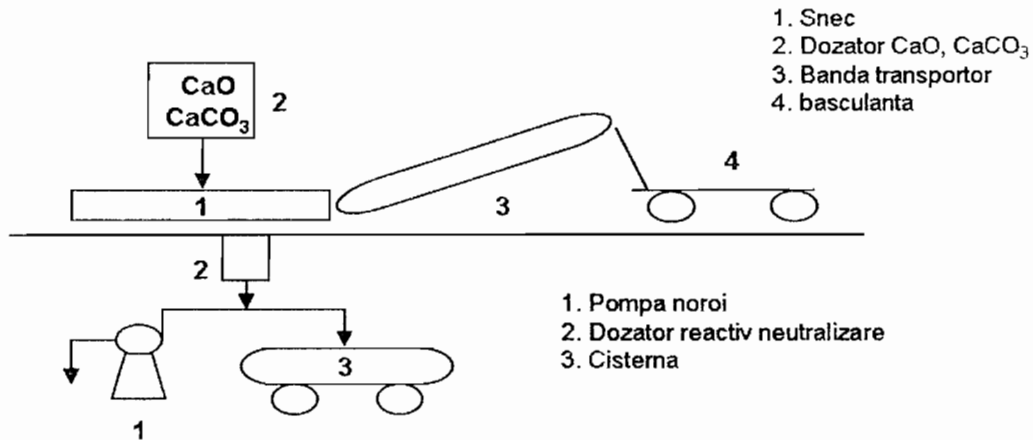
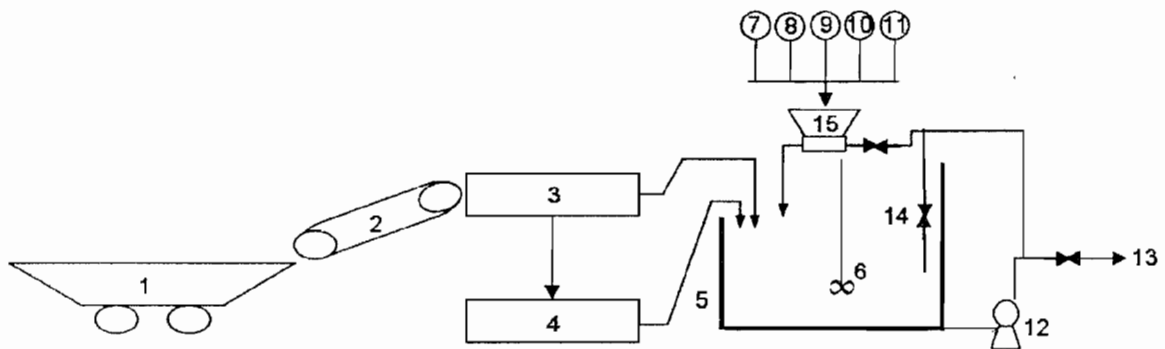


Fig.2 Instalatie de preparare a pasteii pompabile injectabile



1.Basculanta, 2.Banda transportoare, 3.Sita vibratoare, 4.moara cu ciocanele, 5.Haba,
6.Agitator, 7.Dozator reactiv neutralizare, 8.Dozator zeolit, 9.Dozator dispersant,
10.Dozator surfactant, 11.Dozator apa, 12.Pompa, 13.Evacuare sonda, 14.Pusca
submergenta, 15.Palnie mixer