

*Elżbieta Konopka\**, *Aleksandra Lewkiewicz-Małysa\*\**

## BADANIA NAD UNIESZKODLIWIANIEM ŚCIEKÓW KOPALNIANYCH TOWARZYSZĄCYCH SUROWCOM WĘGLOWODOROWYM\*\*\*

---

### 1. Wprowadzenie

Na terenie Polski — niezależnie od eksploatowanych — udokumentowane są liczne złoża węglowodorów o znaczeniu perspektywicznym [15]. Według szacunkowych danych prowadzone nieustannie prace poszukiwawcze do roku 2020 powinny spowodować dalszy przyrost zasobów o 20÷25 mld m<sup>3</sup> gazu ziemnego oraz 2÷5 mln ton ropy naftowej.

Eksploatacji ropy naftowej i gazu ziemnego towarzyszą wody złożowe [6–9], będące solankami o wysokiej mineralizacji (nawet do 300 g/dm<sup>3</sup>), w których występują węglowodory (ChZT = 13,9 gO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) oraz znaczący ładunek trudno opadającej zawiesiny (5,8 g/dm<sup>3</sup>). Niezależnie od sposobu zagospodarowania odpadowych wód złożowych, który polegać może na odprowadzeniu do powierzchniowych cieków wodnych lub w poeksploatacyjne warstwy chłonne — powinny one podlegać oczyszczeniu. Obowiązek taki w pierwszym przypadku nakłada ustawa: Prawo wodne (Dz.U. z 2001 r. Nr 115) oraz ustawa: Prawo geologiczne i górnicze (Dz.U. Nr 228, poz. 1947) w przypadku zatłaczania do ziemi. Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń określa szczegółowo Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r. 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. Nr 212, poz. 1799)

Przepisy ustawy o ochronie i kształtowaniu środowiska (Dz.U. z 1983 r. Nr 3, poz. 6) nakładają obowiązek sporządzania ocen oddziaływania na środowisko (OOS) dla każdej inwestycji przemysłowej; w szczególnym przypadku uzyskania koncesji na poszukiwanie i eksploatację złóż węglowodorów. Na liście inwestycji mogących pogorszyć stan środowiska znalazły się m.in.: zatłaczanie wód złożowych z innego złoża do górotworu, oraz inwestycje związane z unieszkodliwianiem zasolonych wód kopalnianych [13, 14]. Pozby-

---

\* Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

\*\* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

\*\*\* Artykuł opracowano w ramach badań statutowych nr 11.11.100.238 oraz badań własnych nr 10.10.190.343

wanie się ładunku specyficznych zanieczyszczeń, jakie występują w odpadowych wodach towarzyszących eksploatacji złóż węglowodorowych [17] jest zatem integralnym składnikiem inwestycji, celowe jest więc prowadzenie badań nad skutecznym i efektywnym doбором metody oczyszczania.

## **2. Badania nad możliwością i stopniem oczyszczania ścieków kopalnianych**

### **2.1. Charakterystyka odpadów ciekłych**

Na podstawie charakterystyki próbek ścieków losowo pobranych z rejonów eksploatowanych przez Zakłady Górnictwa Nafty i Gazu, można stwierdzić, że odpad ten nie ma stabilnego składu zarówno podstawowego — wody złożowe są silnie zmineralizowanymi solanami chlorkowo-sodowymi — jak i w zakresie występujących zanieczyszczeń swoistych.

Przy mineralizacji ogólnej w granicach  $4,6 \div 159,0 \text{ g/dm}^3$  wszystkie próbki charakteryzowały się ponadnormatywną wartością ChZT w zakresie  $0,6 \div 3,4 \text{ gO}_2/\text{dm}^3$  (wartość dopuszczalna  $0,125$ ). Podwyższone wartości tego wskaźnika świadczą o zanieczyszczeniu przede wszystkim składnikami ropy naftowej, której frakcje mogą adsorbować się na powierzchni zawiesin mineralnych lub tworzyć emulsje. W większości próbek występują substancje ropopochodne, określone wartością ekstraktu eterem naftowym w zakresie od 20 do ponad  $700 \text{ mg/dm}^3$  (wartość dopuszczalna 50). Odpadowe wody kopalniane niosą znaczący ładunek zawiesin mineralnych — nawet do  $20 \text{ g/dm}^3$  (wartość dopuszczalna —  $35 \text{ mg/dm}^3$ ). Niezależnie od mineralizacji ogólnej (sucha pozostałość) stwierdzono występowanie jonów chlorkowych w zakresie  $10,3 \div 15,6 \text{ g/dm}^3$ , jonów siarczanowych:  $85 \div 366 \text{ mg/dm}^3$  oraz żelazo ogólne w ilości  $0,6 \div 4,8 \text{ mg/dm}^3$ .

Wody o podanej charakterystyce muszą zatem podlegać oczyszczeniu w stopniu umożliwiającym ich odprowadzenie do ogólnych cieków wodnych. W przypadku zatłaczania w obce warstwy chłonne — niezależnie od badań nad kompatybilnością obu wód złożowych [7] — również należy pozbyć się zanieczyszczeń, aby nie stwarzać ryzyka kolmatacji górotworu: mechanicznej, chemicznej i biologicznej [9]. Podobne zastrzeżenia mogą dotyczyć skały macierzystej, zwłaszcza w przypadku wierceń poszukiwawczych, gdyż ściekiem wiertniczym jest woda nadosadowa ze zbiorników, w których gromadzone są również zużyte materiały płuczkowe [12]. Dłuższe przetrzymywanie wód ściekowych w utleniających warunkach naziemnych również wpływa na zmianę ich stanu fizyczno-chemicznego, a w szczególności może wzrastać udział zawiesiny koloidalnej, spowodowany wytrącaniem się Fe(III) [11].

### **2.2. Założenia metodyczne**

Przedmiotem badań nad możliwością degradacji występujących najliczniej zanieczyszczeń, którymi były: ChZT, substancje ropopochodne i zawiesina — były próbki ścieków kopalnianych, w różnym stopniu zanieczyszczone. Próbka mniej zanieczyszczona substancjami pochodzenia organicznego (ChZT =  $992 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ ) o mineralizacji  $31,8 \text{ g/dm}^3$  za-

wierała chlorki w ilości 16,8 g/dm<sup>3</sup>, siarczany: 128 mg/dm<sup>3</sup> oraz żelazo: 3,1 mg/dm<sup>3</sup>. Próbką bardziej zanieczyszczona organicznie o mineralizacji 23,8 g/dm<sup>3</sup> zawierała chlorki w ilości 11,9 g/dm<sup>3</sup>, siarczany: 348 mg/dm<sup>3</sup> oraz żelazo: 0,9 mg/dm<sup>3</sup>, nawet po koagulacji charakteryzowała się wysoką wartością ChZT = 3 357 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Badania nad oczyszczaniem tego typu ścieków prowadzono metodą koagulacji [4, 18], a następnie kombinowaną metodą koagulacji-flokulacji.

Stosowane powszechnie i skuteczne w uzdatnianiu wód (do celów pitnych, infiltracyjnych) napowietrzanie [2] — w przypadku wysoko zanieczyszczonego ścieku eksploatacyjnego w warunkach naturalnych [11] powodowało wprawdzie degradację zanieczyszczeń, jednak w dalszym ciągu zawierał on ponadnormatywne ich ilości, w tym również zawiesinę w ilości około 1450 mg/dm<sup>3</sup> (dopuszczalna wartość: 50).

W badaniach nad wykorzystaniem w oczyszczaniu ścieku kopalnianego metody koagulacji zastosowano koagulant glinowy nowej generacji, występujący pod nazwą handlową PAC. Jest to siarczan(VI) glinu — koagulant o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej, wynoszącej około 270 m<sup>2</sup>/g s.m., o znanych i skutecznych właściwościach [3, 10, 16], jednak został on przemysłowo wstępnie zhydrolizowany. Preparat taki charakteryzuje się w stosunku do wyjściowego odczynnika zwiększoną zasadowością i ilością dodatnich polimerów poliglinowych, z których najefektywniejsza jest postać Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub><sup>7+</sup>. Uzyskanie takiej postaci tradycyjnego odczynnika wymaga zakwaszania środowiska i jego kontroli, natomiast zhydrolizowana postać powinna zapewnić stabilność działania niezależnie od pH. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych metodą koagulacji — na przykładzie wód powierzchniowych — charakteryzuje się dużą zmiennością, co jest spowodowane zróżnicowanym składem chemicznym każdego środowiska wodnego. Zastosowanie koagulacji glinowej z selektywnym dawkowaniem określonych kationów [10] może stabilizować i równocześnie optymalizować proces oczyszczania wód. Ingerencja w środowisko wodne może wpływać na zmianę wartości ładunku, a nawet na zmianę znaku ładunku, co ma zasadnicze znaczenie w procesie koagulacji.

W przypadku osiągnięcia granicznych możliwości koagulacji zanieczyszczeń poddano ocenie skutek ilościowy i jakościowy równoczesnego dodawania flokulanta. Zastosowanie wielcząsteczkowego polimeru organicznego [5], zawierającego obdarzone ładunkiem grupy czynne powoduje zmianę potencjału cząstek drobnodyspergowanej zawiesiny, której oczekiwanym efektem jest tworzenie się w objętości badanego ścieku narastających w czasie większych agregatów (fokul), o dobrych właściwościach filtracyjnych. Efektywność flokulacji zawiesin określonego typu zależy od charakteru ładunku polielektrolitu, ale przede wszystkim od jego masy cząsteczkowej, która może wynosić nawet kilkanaście mln [u]. Obecność dodatnich centrów aktywnych: jonów potasu, wapnia inhibuje działanie flokulantów anionowych [12] nawet bez dodatku jonów glinu w postaci siarczanu(VI) glinu. Płuczka wapienna jako zawiesina o wysokiej sile jonowej nie wymagała nawet dodatku koagulantu nieorganicznego, aby uzyskać maksymalny w danych warunkach stopień redukcji zmętnienia. W niskozmineralizowanym środowisku wody powierzchniowej, uzdatnianej do celów pitnych w odwadnianiu osadów pokoagulacyjnych o podwyższonej zawartości substancji organicznych wyższą skuteczność ujawniały polielektrolity kationowe, jednak przy zmniejszonym ich udziale (na korzyść ogólnej mineralizacji) bardziej przydatne były polielektrolity anionowe [20].

W badaniach nad możliwością i stopniem oczyszczenia ścieku kopalnianego zastosowano kombinowaną metodę koagulacji-flokulacji, wykorzystując właściwości koagulantu glinowego nowej generacji PAC 10WA oraz dwa anionowe flokulanty: preparat Magnafloc 345 (import) oraz Rokrysol WF-202 (prod. krajowa), będący poliakryloamidem o wysokim stopniu spolimeryzowania.

### 2.3. Metodyka badań i wyniki

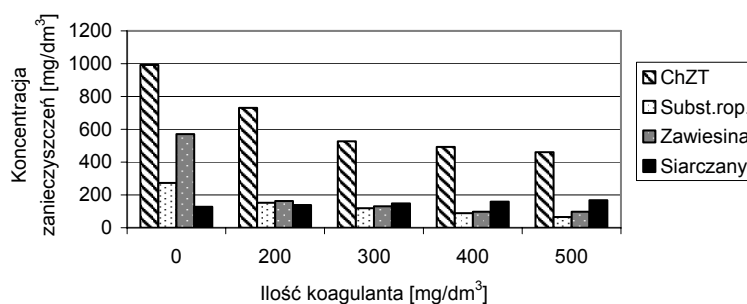
Koagulację prowadzono w objętości 200 cm<sup>3</sup> próbek ścieku o pH = 7,1. Wykonano serię badań, stosując 5% roztwór koagulantu w ilości odpowiadającej dodatkowi (0,0) 100÷ 600 mg Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> ścieku. W fazie początkowej zastosowano 1-minutowe szybkie mechaniczne mieszanie (200 obr./min), a następnie 10 minutowe wolne mieszanie (50 obr./min). Po zsedymantowaniu fazy stałej roztwór nad osadem zanalizowano ze względu na wybrane wskaźniki pochodzenia organicznego i zawartość zawiesiny.

Skład chemiczny próbki wyjściowej i zakres badań chemicznych, ograniczony do wybranych, reprezentatywnych dla zagadnienia składników oraz uzyskane wyniki — w tym stopień oczyszczenia ścieku — przedstawiono w tabeli 1 oraz na rysunku 1.

TABELA 1

**Wyniki badań nad skutecznością koagulantu glinowego w usuwaniu zanieczyszczeń ze ścieków kopalnianych**

Wskaźnik	Jednostka	Ściek surowy	Dotowanie koagulantu, mg/dm <sup>3</sup>				Skutek oczyszcz., %
			200	300	400	500	
ChZT	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	992	731	526	493	412	58,2
Subst. ropopoch.	mg/dm <sup>3</sup>	274	152	119	88	66	75,9
Zawiesiny	mg/dm <sup>3</sup>	571	163	132	98	98	82,8
Siarczany	mg/dm <sup>3</sup>	128	139	148	159	168(183)	30,1*



**Rys. 1.** Wpływ ilości koagulantu glinowego na degradację zanieczyszczeń w ścieku kopalnianym

Pominięto skrajne wartości koncentracji koagulantu, gdyż poniżej dolnej wartości postępek był nikły, a przy 500 mg/dm<sup>3</sup> nastąpiła już stabilizacja. Postępek procesu był analizowany w stosunku do próbki wyjściowej o zadanej charakterystyce.

W dalszych badaniach — w doświadczeniu nad skutecznością zastosowania koagulacji wspomaganą flokulacją wykorzystano ściek kopalniany, znacznie bardziej zanieczyszczony substancjami pochodzenia organicznego; ChZT = 5 246 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Dla lepszego wyeksponowania znaczenia flokulacji zastosowano stałą, podwyższoną ilość (500 mg/dm<sup>3</sup>) koagulantu glinowego. Po procesie koagulacji ChZT obniżyło się tylko 37%, a więc ściek w dalszym ciągu był wybitnie zanieczyszczony. W warunkach znacznego zanieczyszczenia ścieku zbadano zatem wpływ różnych objętości 0.05% roztworu dotowanych flokulantów: Magnafloc 345 oraz Rokrysol WF-202 — w przedziale: (0,0) 1,0÷20,0 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> ścieku, co odpowiadało koncentracji 0,0÷10 mg/dm<sup>3</sup>. Warunki techniczne doświadczeń pozostawiono bez zmian. Stopień oczyszczenia ścieku jak również skutek 1-godzinnej sedymentacji osadu przedstawiono w tabelach 2 i 3 oraz na rysunkach 2 i 3. Postępek procesu był analizowany w stosunku do próbki oczyszczanej tylko metodą koagulacji.

TABELA 2

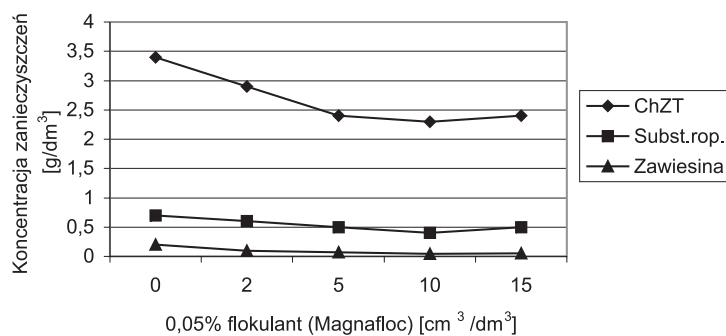
**Wyniki badań nad skutecznością równoczesnego działania koagulantu glinowego i flokulanta anionowego: Magnafloc w usuwaniu zanieczyszczeń ze ścieków kopalnianych**

Wskaźnik	Jednostka	Ściek po koagulacji	Koagulacja + dotowanie flokulanta, cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>					Skutek oczyszcz., %
			1	2	5	10	15	
ChZT	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	3357	3287	2881	2435	2265	2388	32,5
Subst. ropopoch.	mg/dm <sup>3</sup>	713	705	612	465	405	499	43,2
Zawiesiny	mg/dm <sup>3</sup>	158	146	94	67	41	48	74,1
Osad po 1 h sedymentacji	cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	145	130	92	81	71	65	55,2

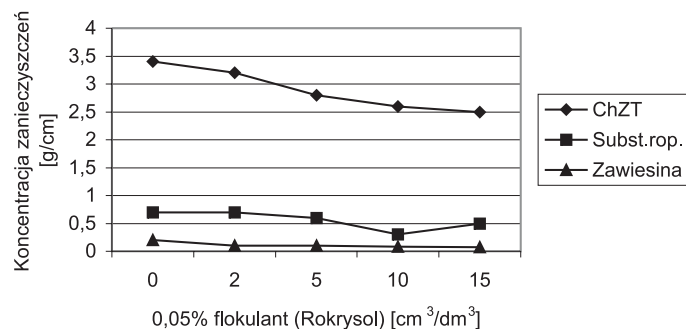
TABELA 3

**Wyniki badań nad skutecznością równoczesnego działania koagulantu glinowego i flokulanta anionowego: Rokrysol w usuwaniu zanieczyszczeń ze ścieków kopalnianych**

Wskaźnik	Jednostka	Ściek po koagulacji	Koagulacja + dotowanie flokulanta, cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>					Skutek oczyszcz., %
			1	2	5	10	15	
ChZT	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	3357	3315	3153	2830	2630	2533	24,5
Subst. ropopoch.	mg/dm <sup>3</sup>	713	705	691	563	526	516	27,6
Zawiesiny	mg/dm <sup>3</sup>	158	149	131	81	78	65	58,9
Osad po 1 h sedymentacji	cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	145	140	136	116	98	77	46,9

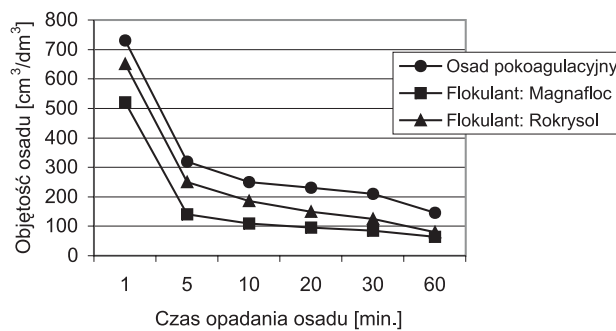


**Rys. 2.** Wpływ flokulacji jako czynnika wspomagającego działanie koagulanta glinowego w usuwaniu zanieczyszczeń w ścieku kopalnianym



**Rys. 3.** Wpływ flokulacji jako czynnika wspomagającego działanie koagulanta glinowego w usuwaniu zanieczyszczeń w ścieku kopalnianym

Niezależnie od oceny degradacji zanieczyszczeń zanalizowano przebieg kompresji osadu w przedziale czasowym 1÷60 minut, w przypadku tylko zastosowania koagulacji oraz przy równocześnie dokonywanej flokulacji z udziałem obu badanych flokulantów: w wersji dodatku 10 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> ścieku. Wyniki przedstawiono na rysunku 4.



**Rys. 4.** Wpływ flokulacji na zmniejszenie objętości skoagulowanego osadu

### 3. Dyskusja wyników badań

Wody złożowe towarzyszące eksploatacji ropy naftowej i gazu ziemnego stwarzają realne zagrożenie dla środowiska ze względu na ich wysoki stopień mineralizacji jak również znaczący ładunek trudno opadającej zawiesiny i obecność węglowodorów. W przypadku konieczności odprowadzania ich do powierzchniowych cieków wodnych, a nawet przy zatłaczaniu do warstw chłonnych odpad ten musi zostać poddany oczyszczeniu.

Przeprowadzone zostały badania laboratoryjne nad wstępnym przygotowaniem określonych — o znanych właściwościach fizykochemicznych — odpadowych wód eksploatacyjnych złoża węglowodorów. Celem tych badań było określenie i wyeliminowanie składników o negatywnym wpływie na stan wód powierzchniowych i skały górotworu.

Przedmiotem badań nad wykorzystaniem w procesie oczyszczenia metody koagulacji był ściek kopalniany (tab. 1) charakteryzujący się znaczącym udziałem zanieczyszczeń organicznych ( $\text{ChZT} = 992 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ ), zawierał substancje ropopochodne ( $274 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) i podwyższoną ilość zawiesiny ( $571 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ). W koagulacji zanieczyszczeń zastosowano przemysłowo zmodyfikowany koagulator glinowy (PAC), który spowodował oczyszczenie ścieku w stopniu od 50 do około 80% (tab. 1, rys. 1) — w zależności od rodzaju zanieczyszczenia, przy czym najefektywniej usuwana była zawiesina. W warunkach doświadczeń optymalna dawka koagulantu wynosiła  $400\div 500 \text{ mg}/\text{dm}^3$  ścieku, a dalsze podwyższanie koncentracji wywierało minimalny skutek, przy czym zanotowano wzrost zawartości jonów siarczanowych\* o około 30%, jednak przy zawartości około  $170\div 180 \text{ mg}/\text{dm}^3$  nie przekroczyły wartości dopuszczalnej ( $500 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ). Pomimo znaczącego uzysku w degradacji zanieczyszczeń poszczególne wskaźniki nadal przekraczały wartości dopuszczalne, np. ChZT — prawie 3-krotnie, a zawiesina — niemal 2-krotnie.

W warunkach przedstawionego zakresu doświadczeń nad koagulacją zanieczyszczeń osiągnięto graniczne możliwości oczyszczenia ścieku tą metodą. W celu pełnego wykorzystania możliwości koagulacji zastosowano równocześnie dotowanie określonych ilości dwóch różnych anionowych polielektrolitów, w zakresie koncentracji:  $0,0\div 10 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Przedmiotem tego zakresu badań był wysoko zanieczyszczony ściek kopalniany, który w efektywnym wcześniej standardzie ( $500 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) koagulantu glinowego — w dalszym ciągu pozostawał bardzo zanieczyszczonym odpadem, w którym np.  $\text{ChZT} = 3360 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$  przekraczało wartość dopuszczalną ponad 25-krotnie. Wyniki badań nad koagulowaniem zanieczyszczeń ściekowych przy współdziałaniu flokulanta, którym był Magnafloc 345 przedstawiono w tabeli 2 i na rysunku 2, a przy wykorzystaniu Rokrysolu WF-202 — w tabeli 3 i na rysunku 3. W obydwu przypadkach w warunkach doświadczeń zaobserwowano korzystny wpływ dodatku polielektrolitu, w ilości  $5,0\div 7,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$  ścieku, przy czym bardziej efektywny był Magnafloc, przy którym osiągnięto doczyszczanie ścieku w granicach od 32,5 (ChZT) do 74,1% (zawiesina). Analogiczne dane dla Rokrysolu wynoszą:  $24,5\div 60,1\%$ .

Porównanie możliwości kompresji fazy stałej — na przykładzie 1 godzinnej sedymentacji — również wypada korzystniej dla Magnaflocu, w obecności którego objętość osadu zmniejszyła się ponad 50%. Korzystny wpływ flokulacji na stopień zagęszczenia osadu ujawnił się szczególnie podczas sedymentacji osadu w całym przedziale czasowym  $0\div 60$  minut. Zagęszczenie (odwodnienie) osadu uzyskane dopiero po 1 godz. koagulacji z użyciem koa-

gulanta glinowego — w przypadku równoczesnego użycia odpowiedniego flokulanta zostaje osiągnięte już po 5–10 minutach.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że im bardziej ściek kopalniany był zanieczyszczony substancjami pochodzenia organicznego, tym gorzej przebiegała jego dekontaminacja. Odnosi się to również do zawiesiny, której było prawie 4-krotnie mniej, niż w ścieku o niższym zanieczyszczeniu związkami organicznymi. Świadczyłoby to o pozytywnym wpływie cząstek mineralnych w koagulacji zanieczyszczeń organicznych. Niezależnie od stopnia degradacji zanieczyszczeń — zaobserwowano graniczne możliwości etapu oczyszczenia w przyjętych warunkach doświadczeń, a poddana zabiegom woda kopalniana w dalszym ciągu zawierała ponadnormatywne ilości zanieczyszczeń.

#### 4. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zanieczyszczenia — przynajmniej te w obrębie analizowanych: ChZT, substancje ropopochodne oraz zawiesina wraz z częścią żelaza ogólnego Fe(III) — mogą być skutecznie degradowane metodą koagulacji. Oczyszczanie ścieków kopalnianych powinno być procesem wieloetapowym, zapoczątkowanym procesem natleniania, w tym również napowietrzania [9, 17], podczas którego może nastąpić maksymalne wydzielenie żelaza (do wartości  $0.47 \text{ mg/dm}^3$ ) a także może być wyflotowana — dzięki obecności związków powierzchniowoczynnych — pewna część zanieczyszczeń. Wskazane jest wykorzystanie efektywnych polielektrolitów, które pogłębiają stopień oczyszczenia ścieku, a równocześnie następuje odwadnianie osadu pokoagulacyjnego. Ze względu na możliwe znaczne zróżnicowanie składu ścieków poeksploatacyjnych, konieczne jest każdorazowo opracowanie najkorzystniejszych warunków oczyszczania, zwłaszcza w przypadku bardzo dużych ładunków zanieczyszczeń organicznych. Ścieki mniej zanieczyszczone (rozcieńczone) mają szansę być oczyszczone z większą skutecznością. Oczyszczenie ścieków eksploatacyjnych do poziomu dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń głównie organicznych mogłoby być prowadzone systemowo na złożu biologicznym, z wykorzystaniem głównie autochtonicznej mikroflory aerobowej i aneorobowej, tej samej, która stwarza problemy np. w technologii płynów wiertniczych lub zaznacza swój udział w mikrobiologii złożowej węglowodorów [1, 19].

#### LITERATURA

- [1] Brebeanu G., Gurgacz W.: Mikrobiologiczna dekontaminacja gruntu skażonego produktami naftowymi. *Nafta-Gaz*, 11, 2003, 522–527
- [2] Dziubek A.M., Maćkiewicz J.: Zastosowanie koagulacji powierzchniowej do uzdatniania wód infiltracyjnych. *Ochrona Środowiska*, 3, 1999, 57–60
- [3] Heindrich Z.: Aspekty technologiczno-ekonomiczne stosowania różnych koagulantów w procesie wstępnej koagulacji objętościowej. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 1, 2005, 24–29
- [4] Hrynkiewicz Z., Jędrzak A., Sadecka Z.: Skuteczność koagulacji domieszek wód powierzchniowych solami glin u i żelaza. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 6, 1994, 163–166
- [5] Jagoszewski T., Świdorska-Bróż M.: Wpływ polielektrolitów na zagęszczenie grawitacyjne osadów pokoagulacyjnych. *Ochrona Środowiska*, 1, 2000, 7–10



- [6] *Jakubowicz P., Steliga T.*: Ocena zagrożeń wynikających z gospodarki wodami kopalnianymi prowadzonej w zakładach górniczych ropy naftowej i gazu ziemnego. X Międzynarodowa Konferencja N-T „Nowe metody i technologie w geologii naftowej, wiertnictwie, eksploatacji otworowej i gazownictwie” AGH WwNiG, Kraków 1999, 297–303
- [7] *Janoha A., Kluk D.*: Zatlaczanie przefiltrowanych cieczy z odpadów wiertniczych do horyzontów chłonnych złóż węglowodorów. *Nafta-Gaz*, 3, 2006, 106–112
- [8] *Jewulski J., Wojnarowski P., Wojnar A.*: Wody złożowe i ich wpływ w procesie eksploatacji złóż ropy naftowej, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 6, 2005, 5–7
- [9] *Konopka E., Lewkiewicz-Małysa A.* Condition of mine water and its treatment before storing in the exploited rock formation. 9<sup>th</sup> Conference on Environment and Mineral Processing, VSB-TU Ostrava, Czech Republic, 2005, 35–40
- [10] *Kowalski T., Turkiewicz D.*: Wpływ dawkowania soli wapnie i magnezu na przebieg koagulacji domieszek wód siarczanem glinu. *Ochrona Środowiska*, 4, 1999, 29–32
- [11] *Lewkiewicz-Małysa A., Konopka E.*: Właściwości fizykochemiczne wód kopalnianych deponowanych w górotworze — ocena ze względu na możliwe konsekwencje środowiskowe. Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN „Ochrona i inżynieria środowiska — zrównoważony rozwój”, 25, 2004, 167–174
- [12] *Mika M.*: Wpływ budowy kopolimerów anionowych na ich zdolność do oczyszczania płuczkowych odpadów wiertniczych. XII Międzynarodowa Konferencja N-T „Nowe metody i technologie w geologii naftowej, wiertnictwie, eksploatacji otworowej i gazownictwie” AGH WwNiG, Kraków 2001, 75–81
- [13] *Palkowska H., Zaleska-Bartosch J.*: Problemy ochrony środowiska w górnictwie naftowym i gazownictwie w świetle prawa polskiego i Unii Europejskiej. *Nafta-Gaz*, 2, 2000, 123–127
- [14] *Raczkowski J., Steczko K.*: Górnictwo nafty i gazu w obliczu niektórych problemów związanych z ochroną środowiska. *Nafta-Gaz*, 12, 2000, 682–689
- [15] *Radecki S.*: Poszukiwania złóż węglowodorów w Polsce, osiągnięcia i perspektywy. *Nafta-Gaz*, 12, 2001, 641–656
- [16] *Rak M., Świdowska-Bróz M.*: Porównanie skuteczności siarczanu glinu i koagulantu PAC w oczyszczaniu wód. *Ochrona Środowiska*, 4, 1999, 21–24
- [17] *Steliga T., Jakubowicz P., Żak H.*: Możliwości wykorzystania laboratoryjnych badań środków chemicznych nowej generacji w przemysłowych procesach oczyszczania ścieków eksploatacyjnych. XIV Międzynarodowa Konferencja N-T „Nowe metody i technologie w geologii naftowej, wiertnictwie, eksploatacji otworowej i gazownictwie” AGH WwNiG, Zakopane 2003, 1–8
- [18] *Świdowska-Bróz M., Krupińska I.*: Skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu substancji organicznych z wód podziemnych. *Ochrona Środowiska*, 2, 2004, 15–19
- [19] *Turkiewicz A., Niewiadomska A.*: Mikrobiologia złożowa i jej zastosowanie w przemyśle naftowym. *Nafta-Gaz*, 11, 2001, 615–619
- [20] *Wilmański K.*: Skuteczność odwadniania osadów pokoagulacyjnych w prasie filtracyjnej. *Ochrona Środowiska*, 4, 1999, 61–64