

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

## OCHRONA NATURALNYCH WŁAŚCIWOŚCI ZBIORNIKOWYCH GÓROTWORU JAKO SKŁADOWISKA ODPADOWYCH WÓD ZŁOŻOWYCH\*\*\*

---

### 1. Wprowadzenie

W unieszkodliwianiu różnego typu odpadów wykorzystywane bywa ich bezterminowe składowanie w górotworze, w wyeksploatowanych wyrobiskach górniczych; szczególnym przypadkiem jest zatłaczanie odpadów płynnych poprzez odpowiednio przygotowane otwory wiertnicze. Podstawowym kryterium przydatności tej metody deponowania odpadu — niezależnie od jego natury: pierwotnej lub przetworzonej — jest charakterystyka geologiczno-inżynierska i ocena właściwości zbiornikowych skały [4, 6, 9, 10, 15, 18, 20].

Eksploatacji surowców węglowodorowych towarzyszą wody złożowe. Charakter fizykochemiczny wód złożowych oraz stopień ich zanieczyszczenia (zasolenia) zależą od natury skały zbiornikowej, wieku oraz charakterystyki kolektora, a jakość i koncentracja rozpuszczonych związków: organicznych i nieorganicznych wahają się w szerokich granicach. Szczególnym przypadkiem odpadu ciekłego może być filtrat z odwadniania płuczki wiertniczej, w którym — niezależnie od składników wody macierzystej — mogą pojawić się obce składniki, swoiste dla zastosowanego materiału płuczkowego [5–7, 13]. Jedną z metod usuwania tych substancji z aktywnej biosfery może być bezzbiornikowe magazynowanie odpadu w górotworze.

System prawny ochrony środowiska, który obliguje polski przemysł wydobywczy, obejmuje szereg powiązanych ze sobą aktów prawnych (wraz z późniejszymi zmianami i obowiązującymi rozporządzeniami wykonawczymi), a w szczególności (teksty jednolite):

- Ustawa: Prawo ochrony środowiska (z dnia 27 kwietnia 2001 r.; Dz.U.07.129.902)
- Ustawa: Prawo geologiczne i górnicze (z dnia 4 lutego 1994 r.; Dz.U.05.228.1947)

---

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

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

\*\*\* Artykuł opracowano w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.190.01 oraz nr 11.11.100.196

- Ustawa: Prawo wodne (z dnia 18 lipca 2001 r.; Dz.U.05.239.2019)
- Ustawa o odpadach (z dnia 27 kwietnia 2001 r.; Dz.U.07.39.251 i 88.587)
- Ustawa o swobodzie działalności gospodarczej (w zakresie składowania odpadów w górotworze) (z dnia 2 lipca 2004 r. Dz.U.04.173.1807 oraz 281.2777)
- Rozporządzenie MŚ dotyczące warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U.06.137.984)
- Rozporządzenie MŚ w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz.U.04.32.284)
- Rozporządzenie MŚ w sprawie podziemnych składowisk odpadów (Dz.U.05.110.935)
- Rozporządzenie RM w sprawie określenia rodzajów przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko oraz szczegółowych uwarunkowań związanych z kwalifikowaniem przedsięwzięcia do sporządzenia raportu o oddziaływaniu na środowisko (Dz.U.04.257.2573).

Obowiązująca od niedawna Ustawa z dnia 10 lipca 2008 r. o odpadach wydobywczych (Dz.U.08.138.865) jest wprowadzeniem do prawodawstwa polskiego Dyrektywy 2006/21/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 marca 2006 r. w sprawie gospodarowania odpadami pochodzącymi z przemysłu wydobywczego, generowanymi na etapie poszukiwania, wydobywania, przeróbki (odpady przeróbcze) i magazynowania surowców mineralnych, a priorytetowym zagadnieniem jest ich unieszkodliwianie. Ustawa wprowadza bardzo ważny instrument prawny w postaci programu gospodarowania odpadami wydobywczymi. W dokumencie tym musi być przedstawiona szczegółowa charakterystyka odpadu oraz informacja o zagospodarowaniu: poprzez odzysk lub unieszkodliwienie. W przypadku unieszkodliwiania w zakres programu wchodzi również obiekt unieszkodliwiania, a w szczególności tzw. ocena ryzyka tego obiektu dla środowiska, gdyby wystąpiły ewentualne nieprawidłowości w jego eksploatacji.

Poeksploatacyjne wody złożowe podlegają definicji odpadu wydobywczego, jednak przepisów nowej ustawy nie stosuje się do włączania wód do górotworu w rozumieniu ustawy: Prawo geologiczne i górnicze (art. 2.1.1 Ustawy o odpadach wydobywczych). Ustawodawca precyzyjnie określił pojęcie: obiekty unieszkodliwiania (np. hałda) — wyrobiska poeksploatacyjne (górotwór) w myśl ustawy nie są nimi, chociaż posiadacz deponowanych odpadów był i jest zobligowany przeciwdziałać zanieczyszczeniu środowiska. Tak więc przy unieszkodliwiania odpadowych wód złożowych metodą bezzbiornikowego deponowania w górotworze obowiązują dotychczasowe akty prawne, które w przypadku zatłaczania do warstw chłonnych ustawodawca uznał za wystarczająco chroniące środowisko naturalne [16].

W ostatnim czasie, w celu wykonania prawa Unii Europejskiej, powstał rządowy projekt nowej ustawy: Prawo geologiczne i górnicze (RM, druk nr 1696, 16 grudnia 2008 r.). Już we wstępie projektu przedstawiono precyzyjnie rodzaje działalności, które są przedmiotem unormowań prawnych: oprócz prac geologicznych i wydobywania kopalin ze złóż —

dokonane zostało rozgraniczenie na: podziemne bezzbiornikowe magazynowanie substancji oraz podziemne składowanie odpadów. W tekście projektu nowego Prawa znajduje się szereg rozwiązań szczegółowych, które w określonym rodzaju działalności muszą obligatoryjnie zostać dopełnione ze względu na ochronę wszystkich składników środowiska — na etapie podejmowania decyzji oraz w trakcie zadeklarowanych działań.

## 2. Założenia metodologiczne

Odpadowe wody złożowe towarzyszące eksploatacji złóż gazu ziemnego w rejonie zielonogórskim charakteryzują się bardzo zróżnicowaną mineralizacją, osiągającą jednak wartość aż do  $190 \text{ g/dm}^3$ , określoną poprzez zawartość jonów chlorkowych i siarczanowych. Zanieczyszczenia typu organicznego określone wartością  $\text{ChZT} = 45,5 \pm 110 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$  występują w stopniu miernym, i są to głównie ropopochodne w ilości  $21 \pm 110 \text{ mg/dm}^3$ . Ścieki poeksploatacyjne zawierały znaczący ładunek zawiesiny — do  $2\,588 \text{ mg/dm}^3$  oraz wysokie koncentracje żelaza — do  $470 \text{ mgFe}_{\text{og}}/\text{dm}^3$  [5].

Przy wykorzystaniu nieproduktywnych odwiertów chłonnych dla celów zagospodarowania (unieszkodliwiania) ciekłych odpadów wiertniczych podstawowym, nieodwracalnym zagrożeniem o znaczeniu środowiskowym mogłaby być kolmatacja ośrodka porowatego, w pierwszej kolejności strefy przyodwiertowej, a następnie głębszych warstw ośrodka porowatego. Niezależnie od bieżącego ograniczenia chłonności górotworu jako kolektora ścieków, może być w konsekwencji utrudnione eksploatawanie horyzontów aktywnych.

W ocenie stanu odpadowej wody złożowej, która podlegać ma zatłaczaniu — oprócz obecności kolmatogennej zawiesiny mineralnej o składzie reprezentatywnym dla środowiska skalnego — należy uwzględnić koloidalne osady pochodzenia chemicznego, w szczególnym przypadku: biochemicznego: zarówno te, które powstały pierwotnie w warunkach redukcyjnych złoża, jak również możliwe do wytrącenia przy zatłoczeniu w warstwy chłonne wody natlenionej. Udział mikroorganizmów w procesie tworzenia związków o charakterze koloidów opisuje mikrobiologia techniczna. W sprzyjających warunkach biogeochemicznych czynnik biologiczny może mieć znaczenie dominujące, lub też pełnić rolę drugorzędną, gdy istniejące życie biologiczne nie jest dostatecznie bogate. Wysokie zasolenie środowiska wodnego nie jest optymalne dla mikroflory, jednak obecność biopierwiastków takich jak: żelazo, mangan, tlen, oraz różne postaci azotu i siarki nie wyklucza obecności i aktywności drobnoustrojów, które dzięki zdolnościom adaptacyjnym mogą tolerować wysokie stężenia NaCl (25%).

W wodach zawierających duże ilości żelaza, a zwłaszcza dobrze natlenionych — następuje wzmożone wytrącanie się koloidalnego osadu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . W wodach nisko- i beztlenowych żelazo występuje jako Fe(II), zarówno w postaci związków mineralnych, jak i organicznych, które są nośnikiem składnika pokarmowego bakterii żelazowych (*T.ferrooxidans*). Zwykle z żelazem współwystępuje mangan i ma zbliżony do niego charakter przemian biochemicznych. Efektem możliwych oddziaływań chemicznych i biochemicznych są pro-

dukty stałe w postaci wodorotlenków i uwodnionych tlenków tych metali. Występujące powszechnie w wodzie siarczany, a zwłaszcza jego nierozpuszczalna postać:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gips) — są skutkiem pełnego obiegu siarki w przyrodzie (a więc i w wodzie), w którym uczestniczą różnorodne bakterie siarkowe (*Thiobacillus*). W warunkach beztlenowych siarczany mogą być biologicznie zredukowane do  $\text{H}_2\text{S}$ , który chemicznie przeprowadza zdysocjowane formy metali w koloidalne osady ich siarczków (w tym  $\text{FeS}_2$ ). Przy dostępie tlenu siarkowodór może być bakteryjnie utleniony do kwasu siarkowego(VI) włącznie, pośrednim etapem bywa siarka koloidalna [1, 2, 3, 8, 11, 12, 21]

Zawartość tlenu w wodzie (w stosunku do maksymalnego nasycenia) waha się w szerokich granicach, w zależności od temperatury, zasolenia i zużycia w procesie utlenienia materii organicznej. Niezależnie od jego bezpośredniego udziału w procesach chemicznego utleniania — również korzystają z niego mikroorganizmy: ich zapotrzebowanie na tlen jest zróżnicowane, nawet do całkowitego jego braku włącznie. W środowisku beztlenowym (redukcyjnym) występuje trwały w tych warunkach siarkowodór, który całkowicie zmienia biocenozę środowiska: zaczynają rozwijać się bakterie, dla których ten składnik jest biogenem. Znaczące poszerzenie możliwości środowiskowych stwarza zawiesina organiczna; obecność składników mineralnych i substancji organicznych [11] powoduje, że w środowisku wodnym mogą być aktywne mikroorganizmy chemoautotroficzne i heterotroficzne. Aktywność drobnoustrojów może być hamowana obecnością biocydów, a taką rolę może pełnić siarkowodór.

Ważnym pierwiastkiem biogennym jest azot, który występuje na różnych stopniach utlenienia: w postaci azotanów(V),(III), amoniaku i azotu organicznego. W warunkach tlenowych nityfikatory uczestniczą w procesie utleniania tego biopierwiastka; proces odwrotny — denityfikacja przebiega w warunkach beztlenowych. Dla problemu kolmatacji warstwy chłonnej stwierdzenie formy występowania azotu ma znaczenie pośrednie — określa utleniające bądź redukujące właściwości środowiskowe, a więc formę występujących w solance złożowej składników chemicznych, które ponadto mogą być biogenami [8]. Konsekwencją o znaczeniu technologicznym jest wykorzystanie określonych procesów fizykochemicznych w celu oczyszczenia ciekłego odpadu z kolmatogennych składników przed jego zatłaczaniem w warstwy chłonne.

### **3. Charakterystyka środowiskowo-inżynierska rejonu eksploatacyjnego**

Zasoby gazu ziemnego nagromadzone w górotworze zalegającym na obszarze Niziu Polskiego były eksploatowane od lat 70. ubiegłego wieku. W chwili obecnej złożo to zostało wyeksploatowane w około 75%, a ciśnienie złożowe zmniejszyło się z wyjściowego poziomu 15,5 do wartości 4,6 MPa. Na terenie eksploatacyjnym zlokalizowane są 24 odwierthy (które w większości uległy zawadnieniu); bieżąca eksploatacja gazu jest prowadzona na 7 obiektach, a 2 nieproduktywne już obiekty wykorzystuje się do zatłaczania macierzystej wody złożowej, wydobywającej się podczas eksploatacji gazu.

Częściowo wyeksploatowane złoża tworzą głównie skały węglanowe o miąższości 40÷80 m, zalegające na głębokości około 1500 m. Stanowią one zbiornik o charakterze szczelinowo-porowym, którego dno podściela porowaty czerwony spagowiec, o niskiej zwężłości i wytrzymałości. Ze względu na potencjalne magazynowanie wody złożowej podstawowe znaczenie geologiczno-inżynierskie mają więc skały wapienne. Złoże charakteryzuje się bardzo korzystnymi naturalnymi warunkami w zakresie izolacji warstw chłonnych. W profilu pionowym nadkładu złoża gazu występują liczne poziomy skał słabo i całkowicie nieprzepuszczalnych, reprezentowanych przez mułowce, ilowce, ilołupki, ily solne, margle, gipsy. Miąższość tych utworów wynosi około 1000 m. Czwartorzędowe i trzeciorzędowe wody gruntowe i wgłębne byłyby wystarczająco izolowane przed ewentualnie negatywnymi skutkami zatłaczania wysoko zmineralizowanych, odpadowych ścieków wiertniczych.

Określona została całkowita pojemność zbiornikowa złoża, którą szacuje się na około 4 mld m<sup>3</sup>, co odpowiada wolnej przestrzeni porowej około 35 mln m<sup>3</sup>. W warunkach terenowych przeprowadzono liczne testy chłonności złoża. Przykładowo na jednym z badanych otworów wykazano, że właściwości chłonne są zróżnicowane w zakresie wydajności zatłaczania 0,5÷1,2 m<sup>3</sup>/min., przy ciśnieniu zatłaczania 6,0÷8,0 MPa. Określony został współczynnik przepuszczalności złoża wynoszący 26,6 mD, Wartość ta obiektywnie nie jest zbyt wysoka, ale dla realnych wydajności zatłaczania ciekłych odpadów i tak jest wielokrotnie wyższa [17].

#### 4. Metodyka badań i wyniki

Charakterystyka wody złożowej ze względu na wybrane wskaźniki fizyczno-chemiczne została dokonana na podstawie szeregu próbek pobranych z różnych odwiertów. Ogólnie były to wody typu chlorkowo-sodowo-wapniowego o zawartości około 140 gCl/dm<sup>3</sup> i 70 gNa/dm<sup>3</sup>, oraz zmiennej zawartości wapnia do około 20 gCa/dm<sup>3</sup>. Mineralizacja ogólna osiągała wartość do około 240 g/dm<sup>3</sup>. Gęstość solanek złożowych wynosiła 0,98÷1,16 g/m<sup>3</sup>, a pH wahało się w granicach 5,9÷10,3. W próbkach wody złożowej występowała trudno opadająca zawiesina, której ilość była zmienna: od 0,5 do 5,9 g/dm<sup>3</sup>. Skład zawiesiny nie był jednorodny: dominujące bywały składniki skalne, pojawiły się również makroskopowo wyróżnialne osady pochodzenia chemicznego. Ogólnie występowały podwyższone, zróżnicowane zawartości żelaza w ilości od 90 do 2 800 mgFe<sub>og</sub>/dm<sup>3</sup>, manganu: 1,5÷9,0 mgMn/dm<sup>3</sup> oraz jonów siarczanowych: 450,3÷1320,1 mgSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Podane wyniki reprezentują pełne środowisko wód złożowych, tzn. sumaryczną wartość składnika niezależnie od formy jego występowania, w dalszych badaniach nastąpiło zróżnicowanie ze względu na stan fazowy.

Przedmiotem badań nad usuwaniem kolmatogennych składników występujących w wodzie złożowej z wykorzystaniem metod fizykochemicznych były dwie próbki, różniące się zawartością zawiesiny, jak również koncentracją przede wszystkim żelaza i manganu:

- próbka 1: 1,65 g/dm<sup>3</sup> zawiesiny, 1 969,15 mgFe/dm<sup>3</sup>, 1,90 mgMn/dm<sup>3</sup>, (1,40 gSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>);
- próbka 2: 5,85 g/dm<sup>3</sup> zawiesiny, 2 900,00 mgFe/dm<sup>3</sup>, 9,00 mgMn/dm<sup>3</sup>, (0,82 gSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>).

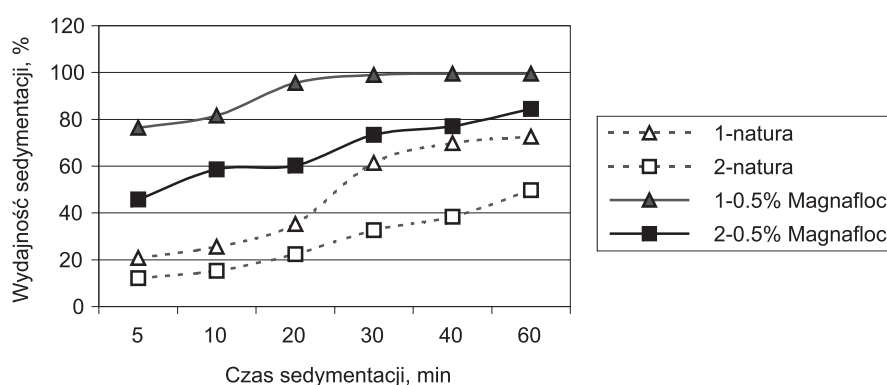
W pierwszej kolejności została wydzielona faza stała metodą sedymentacji wspomaganą procesem flokulacji: zastosowano Magnafloc 0,5% w dawce 1 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> wody złożowej. Zachowanie się zawiesiny w obu próbkach badano na automatycznej wadze sedymentacyjnej (w standardowych warunkach pomiaru) w założonym czasie 1 (2) godz., a wyniki przedstawiono w tabeli 1 oraz na rysunku 1. Skład ziarnowy fazy stałej każdej z próbek zamieszczono w tabeli 2.

Po oddzieleniu fazy stałej wodę nadosadową zanalizowano ze względu na wybrane składniki o charakterze kolmatogennym: Fe i Mn. Ze względu na obecność biogenów dokonano wstępnej oceny stanu życia biologicznego poprzez liczbę komórek bakteryjnych wyhodowanych na podłożu MPA (w standardowych warunkach pomiaru). Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.

TABELA 1

Udział % zsedymetowanej fazy stałej w zależności od czasu sedymentacji

Czas sedymentacji, min	Wydajność sedymentacji, %			
	Naturalna woda złożowa		Magnafloc 0,5%	
	Próbka 1 (1-natura)	Próbka 2 (2-natura)	Próbka 1	Próbka 2
5	20,8	12,1	76,4	45,8
10	25,6	15,3	81,6	58,6
20	35,2	22,4	95,5	60,30
30	61,4	32,7	98,9	73,4
40	69,8	38,4	99,5	77,1
60	62,6	49,8	99,5	84,5
120		56,3		92,8



Rys. 1. Wyniki badań nad efektywnością usuwania zawiesiny z odpadowej wody złożowej

TABELA 2

## Skład ziarnowy zawiesiny

Fracja ziarnowa, $\mu\text{m}$		> 60	60÷40	40÷10	10÷5	5÷3	< 3	Udział klasy < 10 $\mu\text{m}$ , %
Udział frakcji ziarnowej, %	Próbka 1	16,36	17,55	24,63	9,16	6,10	26,20	41,46
	Próbka 2	15,10	4,85	816	21,33	16,05	34,51	71,89

TABELA 3

## Charakterystyka wody złożowej ze względu na wybrane składniki chemiczne o kolmatogennym charakterze

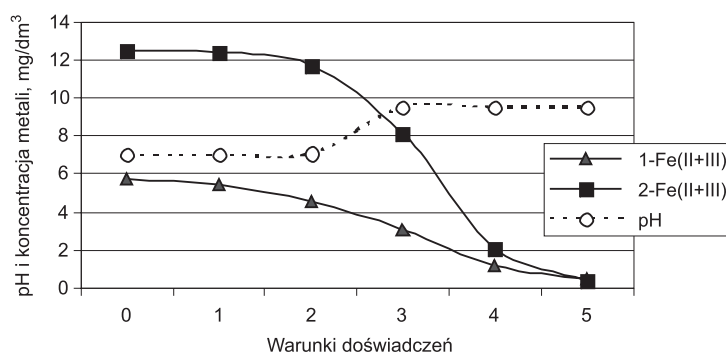
Składniki chemiczne (bioskładniki)		Woda złożowa (próbka 1)	Woda złożowa (próbka 2)	Jednostki
Faza ciekła	żelazo ogólne ( $\text{Fe}^{2+}$ )	5,80	12,50	$\text{mg}/\text{dm}^3$
	mangan $\text{Mn}^{2+}$	1,70	8,50	$\text{mg}/\text{dm}^3$
	siarka: siarczany(VI) $\text{SO}_4^{2-}$	1 020,50	807,90	$\text{mg}/\text{dm}^3$
	siarka: siarczki $\text{H}_2\text{S} + \text{S}^{2-}$	> 0,50	> 0,50	$\text{mg}/\text{dm}^3$
	azot: amonowy $\text{NH}_4^+$	3,30	4,90	$\text{mg}/\text{dm}^3$
	azot: azotanowy(III) $\text{NO}_2^-$	0,10	0,03	$\text{mg}/\text{dm}^3$
	azot: azotanowy(V) $\text{NO}_3^-$	0,12	0,31	$\text{mg}/\text{dm}^3$
	substancje organiczne (ChZT)	114,30	168,50	$\text{mgO}_2/\text{dm}^3$
Faza stała	żelazo ogólne ( $\text{Fe}^{3+}$ )	1 963,35	2 887,50	$\text{mg}/\text{dm}^3$
	mangan ogólny ( $\text{Mn}^{2+}$ ) $\text{Mn}^{4+}$	0,20	0,50	$\text{mg}/\text{dm}^3$
	siarka: siarczany(VI) $\text{SO}_4^{2-}$	19,60	15,20	$\text{mg}/\text{dm}^3$
	siarka: siarczki $\text{S}^{2-}$ ( $\text{FeS}_2$ )	966,45	1 247,97	$\text{mg}/\text{dm}^3$
Mikroorganizmy	bakterie mezofilne (37°C)	$6,8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$\text{kom.}/\text{cm}^3$
	bakterie psychrofilne (20°)	$0,4 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^2$	$\text{kom.}/\text{cm}^3$

Niezależnie od pozbywania się zawiesiny obecnej pierwotnie w wodzie złożowej — zbadano potencjalne możliwości dalszego (całkowitego) usunięcia żelaza i manganu. Metale te — niezależnie od części występującej w fazie stałej — były w dalszym ciągu obecne w roztworze, w postaci zdysocjowanej, głównie w formie Fe(II) i Mn(II). Przeprowadzone zostały badania nad możliwie maksymalnym (całkowitym) wydzieleniem z wody złożowej Fe i Mn, z wykorzystaniem szybkich i efektywnych metod chemicznych.

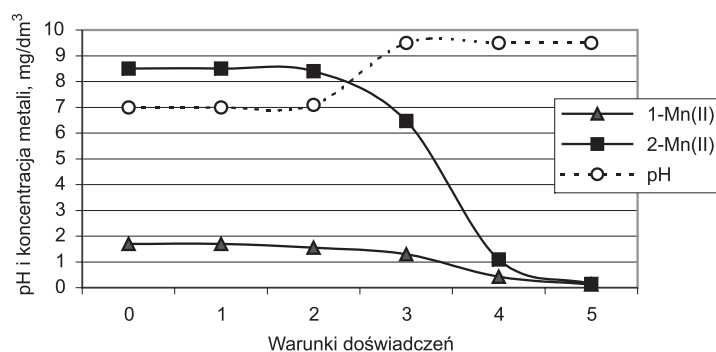
Zastosowano techniki utleniania i alkalizacji roztworu w 5 różnych wersjach doświadczeń:

- 1) utlenianie w warunkach naturalnego kontaktu z powietrzem atmosferycznym w ciągu 24 godz., przy wyjściowym pH = 7,5;
- 2) utlenianie w warunkach intensywnej aeracji w ciągu 45 min., przy pH = 7,5;
- 3) utlenianie w warunkach intensywnej aeracji w ciągu 45 min., przy równoczesnej alkalizacji roztworu do pH = 9,5 (z użyciem 0,05M NaOH);
- 4) utlenianie głębokie za pomocą  $\text{KMnO}_4$  (w ilości  $10 \text{ mg/dm}^3$ ) przy równoczesnej alkalizacji roztworu do pH = 9,5 (z użyciem 0,05M NaOH);
- 5) utlenianie głębokie za pomocą  $\text{NaOCl}$  (roztwór 3% w ilości  $2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ) przy równoczesnej alkalizacji roztworu do pH = 9,5 (z użyciem 0,05M NaOH).

Punktem odniesienia dla postępu procesu pozbywania się żelaza i manganu była naturalna próbka wody złożowej (wersja 0), o zawartości: próbka 1÷5,80  $\text{mg Fe/dm}^3$  oraz 1,70  $\text{mg Mn/dm}^3$ ; próbka 2÷12,50  $\text{mg Fe/dm}^3$  oraz 8,50  $\text{mg Mn/dm}^3$ . Wyniki badań nad efektywnością usuwania metali przedstawiono na rysunkach 2 i 3.



Rys. 2. Wyniki badań nad efektywnością usuwania żelaza z odpadowej wody złożowej



Rys. 3. Wyniki badań nad efektywnością usuwania manganu z odpadowej wody złożowej



## 5. Omówienie wyników badań

Przedmiotem badań była odpadowa woda złożowa, towarzysząca eksploatacji gazu ziemnego, która mogłaby być unieszkodliwiana metodą hydrogeologiczną — poprzez zatłoczenie w horyzonty chłonne górotworu. Ograniczeniem zastosowania tej metody jest możliwość kolmatacji ośrodka porowatego, którą mogą powodować określone składniki. Próbkę wody złożowej zanalizowano ze względu na zawartość kolmatogennych składników chemicznych. W pierwszej kolejności należało pozbyć się widocznej makroskopowo zawiesiny (tab. 2), a następnie przeprowadzić usuwanie potencjalnie kolmatogennych składników: żelaza i manganu (rys. 2 i 3). Tworzenie się nierozpuszczalnych związków tych metali może być procesem chemicznym zachodzącym przy współudziale tlenu zawartego w powietrzu, jak również na drodze biochemicznej przy współudziale mikroorganizmów (tab. 3).

Ściek poeksploatacyjny jest solanką o zawartości około 17÷20% NaCl, o pH ~ 7,0. Występują w niej podwyższone koncentracje żelaza i manganu, których maksymalna ilość może wynosić: 2 900 mg Fe<sub>og</sub>/dm<sup>3</sup> i 9,0 mg Mn/dm<sup>3</sup>. W wodzie złożowej występuje zawiesina, której ilość jest zmienna: do 5 900 mg/dm<sup>3</sup>. W zawieszynie tej występują składniki właściwe dla omawianego środowiska skalnego, ale również jest obecne żelazo unieruchomione — nawet do 99% tego składnika — w postaci siarczków (w tym pirytu). Mangan występuje na znacznie niższym poziomie wartości: do 9,0 mg/dm<sup>3</sup>, ale przeważająca jego część: 90÷95% występuje w postaci zdysocjowanej. W środowisku wodnym są obecne jony siarczanowe(VI), ale wszystko wskazuje na to, że w warunkach złożowych ulegają redukcji, o czym świadczy obecność siarczków żelaza. Stwierdzona została obecność jonów siarczanowych, zarówno w fazie stałej: do 19,6 mg/dm<sup>3</sup>, jak i w roztworze: do 1 020,5 mg/dm<sup>3</sup>. Obecność SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w fazie stałej jest wynikiem wytrącenia się CaSO<sub>4</sub>. Zachowanie się siarczanów (w symulowanych warunkach złożowych) obecnie nie było przedmiotem badań, chociaż wiadomo, że stwarzają problemy technologiczne [2, 7, 18, 21].

Dominującą formą azotu jest azot amonowy (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), co świadczy o tym, że przebiegają procesy denitryfikacyjne właściwe dla warunków redukcyjnych. Ze względu na występowanie bioskładników: Fe(II), Mn(II) oraz azotu i siarki na różnych stopniach utlenienia — w solance mogą przebiegać procesy biochemiczne, których metabolity mogą mieć również charakter kolmatogeny. Organiczne składniki wody złożowej — określone wartością ChZT = 114,3÷168,5 nie wywołują istotnych skutków biologicznych, o czym świadczy niezbyt wysoka liczba komórek bakteryjnych rzędu 10<sup>2</sup>÷10<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> (w standardowych warunkach analitycznych), z przewagą liczności bakterii mezofilnych.

Zawiesina występująca w ścieku poeksploatacyjnym może zatem zawierać składniki mineralne otaczających utworów skalnych oraz osady pochodzenia chemicznego i biochemicznego. Niezależnie od pochodzenia ma ona pierwotnie kolmatogeny charakter dla potencjalnego odbiornika: warstw chłonnych skały. Dlatego też pierwszą czynnością w oczyszczeniu wody złożowej było zbadanie warunków wydzielenia (sedymentacji) niejednorodnej zawiesiny: w warunkach naturalnych oraz przy zastosowaniu flokulanta (rys. 1). W założonym czasie 1 h, przy naturalnej sedymentacji usunięto tylko 49,8÷62,6% zawiesiny, przy

czym wyższy udział ziaren drobnych: 71,9% klasy  $< 10 \mu\text{m}$  (tab. 2) powodował, że nawet wydłużenie czasu do 2 godz. nie miało dużego wpływu na polepszenie wyniku. Zastosowanie jednego z flokulantów — 0,5% Magnafloc w ilości  $1 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  — pozwoliło na prawie całkowite usunięcie zawiesiny w czasie około 30÷40 min.; w przypadku wyższego udziału ziaren drobnych wskazane jest wydłużenie czasu sedymentacji.

Po wydzieleniu z wody złożowej fazy stałej stwierdzono, że w roztworze pozostało głównie Fe(II) i Mn(II) — i te metale były przedmiotem badań nad określeniem granicznych możliwości usuwania tych potencjalnie kolmatogennych składników. Postęp procesu oczyszczania był oceniany w porównaniu z próbkami wyjściowymi (tab. 3):

- próbka 1: pH = 6,5, 5,80 mg Fe/dm<sup>3</sup>, 1,70 mg Mn/dm<sup>3</sup>;
- próbka 2: pH = 7,0, 12,50 mg Fe/dm<sup>3</sup>, 8,50 mg Mn/dm<sup>3</sup>.

W warunkach laboratoryjnych sprawdzono utleniające działanie powietrza oraz dwóch innych mocniejszych utleniaczy chemicznych:  $\text{KMnO}_4$  i  $\text{NaOCl}$ , przy równoczesnej alkaliczacji do pH = 9,50. Analiza wyników badań (rys. 2 i 3) wykazała, że usuwanie resztkowych ilości żelaza i manganu wymaga stosowania dodatkowych, mocniejszych niż powietrze utleniaczy chemicznych, gdyż w środowisku mocno zasolonych wód te formy — w niezbyt długim przedziale czasu — wydają się być trudno utleniające, ale faktem jest, że utlenianie jest możliwe, a w konsekwencji i wytrącenie wodorotlenków i uwodnionych tlenków żelaza i manganu, zwłaszcza w środowisku o podwyższonej alkaliczności. Wytrącanie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  rozpoczyna się już przy pH = 2,4, jego podwyższanie nasila ten proces, a przy pH = 8,3 zaczyna wytrącać się  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , który utleniany może przechodzić w inne nierozpuszczalne postaci, właściwe wyższym stopniom utlenienia Mn(III, IV):  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  i  $\text{MnMnO}_3$  ((manganian(IV) manganu(II))).

W zasadowym środowisku skał węglanowych wytrącenie tych koloidalnych osadów można uznać za realne. Zastosowanie silnego utleniacza, jakim jest  $\text{NaOCl}$  przy równoczesnej alkaliczacji do pH = 9,50 obniżyło koncentracje badanych metali do wartości  $0,45 \pm 0,47 \text{ mgFe}/\text{dm}^3$  i  $0,12 \pm 0,15 \text{ mgMn}/\text{dm}^3$ . Nie nastąpiło zatem całkowite usunięcie żelaza i manganu. Na podstawie danych doświadczalnych można postawić tezę, że przy tak niskich koncentracjach tych metali środowisko wody złożowej dzięki obecności jonów  $\text{Cl}^-$  jest wystarczająco redukcyjne, aby stabilizować formę Fe(II) i Mn(II). W tej postaci nie stwarzają one zagrożenia kolmatacji ośrodka porowatego.

## 6. Podsumowanie

Podczas eksploatacji gazu ziemnego wydobywają się na powierzchnię wody złożowe, które muszą zostać zagospodarowane, co określa szczegółowo Prawo wodne. Racjonalnym zabiegiem byłoby odprowadzenie ich z powrotem do macierzystego górotworu, jednak nie może się to odbywać automatycznie. W trakcie eksploatacji wody złożowe wynoszą na powierzchnię ładunek zawieszin: cząstek mineralnych i osadów pochodzenia chemicznego,

które utworzyły się w warunkach redukcyjnych złoża, również przy współdziałaniu mikroorganizmów. Część kolmatogennych składników pozostaje w dalszym ciągu w postaci zdysocjowanej — w tym zredukowanej — i niekontrolowane natlenienie w warunkach napowierzchniowych-przypowierzchniowych może spowodować powstawanie koloidalnego osadu wodorotlenków i uwodnionych tlenków żelaza i manganu. Dlatego też ścieki poeksploatacyjne przed zatłoczeniem ich w nieproduktywne warstwy chłonne powinny być oczyszczone z tych składników, które stwarzają ryzyko kolmatacji górotworu.

Stopień oczyszczenia odpadowej wody złożowej z kolmatogennych składników można regulować w dość szerokim zakresie, wykorzystując nawet koagulacyjne właściwości naturalnej zawiesiny. Usuwanie żelaza i manganu z postępującym procesem staje się coraz trudniejsze i może wymagać zastosowania silniejszych niż powietrze utleniający. Po usunięciu głównego ładunku tych metali — których kolmatogenny charakter nie podlega dyskusji — pozostała ich część podlegać może stabilizacji. Fakt ten jest korzystny dla przeciwdziałania kolmatacji, jak również może ograniczyć zabiegi uzdatniające do niezbędnego minimum.

#### LITERATURA

- [1] *Anielak A.M., Nowak R.*: Influence of filtration bed structure on microorganisms development in the process of manganese and iron removal from water. *Environment Protection Engineering*, 28, 3–4, 2002, 27–40
- [2] *Bader M.S.H.*: Sulfate scale problems in oil fields water injection operations. *Desalination*, 201, 2006, 100–105
- [3] *Czerwieniec E.*: Iron and manganese in surface water environment I differences and similarity in physical and chemical cycles. *Environment Protection Engineering*, 28, 1, 2002, 71–79
- [4] *Grzybowski W.*: Wykorzystanie podziemnych wyrobisk górniczych do składowania odpadów toksycznych i promieniotwórczych. *Budownictwo Górnicze i Tunelowe*, 3, 2001, 27–31
- [5] *Jakubowicz P., Steliga T., Bąk W.*: Analiza wpływu wytypowanych zanieczyszczeń na proces zatłaczania wód złożowych i ścieków do horyzontów chłonnych. *Wiertnictwo Nafta Gaz*, 25/2, 2006, 813–820
- [6] *Janoła A., Kluk D.*: Zatłaczanie przefiltrowanych cieczy z odpadów wiertniczych do horyzontów chłonnych złóż węglowodorów. *Nafta-Gaz*, 3, 2006, 106–112
- [7] *Janoła A., Kluk D.*: Aspekty chemizmu zatłaczania wód kopalnianych do horyzontów chłonnych. *WUG*, 11, 2005, 17–21
- [8] *Kaleta J., Puzkarewicz A., Papciak D.*: Removal of iron, manganese and nitrogen compounds from underground waters with diverse physical and chemical characteristics. *Environment Protection Engineering*, 33, 3, 2007, 3–15
- [9] *Kijewski P., Kleczek Z.*: Głębiny zatłaczanie technologicznych wód i ścieków. *Budownictwo Górnicze i Tunelowe*, 4, 3, 1998, 20–24
- [10] *Kleczek Z., Zeljaś D.*: Podziemne składowanie odpadów niebezpiecznych w Polsce aktualnym wyzwaniem dla inżynierii środowiska. *Maszyny Górnicze*, 23, 1, 2005, 42–48
- [11] *Krupińska I., Świdorska-Bróz M.*: Wpływ substancji organicznych na usuwanie związków żelaza z wody w procesach utleniania i sedymentacji. *Ochrona Środowiska*, 30, 1, 2008, 3–7
- [12] *Kurek E., Bułska E.*: Żelazo jako pierwiastek niezbędny do funkcjonowania organizmów żywych. *Analityka: nauka i praktyka*, 1, 2008, 79–82
- [13] *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
- [14] *Lewkiewicz-Małysa A.*: Biochemiczne aspekty zatłaczania solanek do poeksploatacyjnych otworów wiertniczych. *Wiertnictwo Nafta Gaz*, 19/1, 2002, 131–140
- [15] *Nierzewska M., Mizera A.*: Bilans rodzajowo-ilościowy odpadów przemysłowych wytwarzanych w KGHM Polska Miedź S.A. możliwych do składowania podziemnego. *Cuprum*, 1, 2005, 9–24

- [16] *Palkowska H., Zaleska-Bartosz J.*: Problemy ochrony środowiska w górnictwie naftowym i gazownictwie w świetle prawa polskiego i Unii Europejskiej. *Nafta-Gaz*, 2, 2000, 123–127
- [17] *Romanowska M.*: Charakterystyka fizykochemiczna wód złożowych i unieszkodliwienie ich poprzez zatłaczanie do wybranych otworów poeksploatacyjnych (materiały niepublikowane WWNiG). AGH, Kraków, 2006
- [18] *Saripalli K.P., Sharma M.M., Bryant S.L.*: Modeling injection well performance during deep-well injection of liquid wastes. *Journal of Hydrology*, 227, 2000, 41–55
- [19] *Sawiniak W., Klos M.*: Zastosowanie filtrów DynaSand do odżelaziania i odmanganiania wód podziemnych — doświadczenia eksploatacyjne. *Ochrona Środowiska*, 27, 3, 2005, 55–56
- [20] *Ślizowski K.*: Zasady magazynowania ciekłych odpadów w głębokich strukturach przepuszczalnych. *Technika Poszukiwań technologicznych, Geosynoptyka i Geotermia*, 6, 2001, 43–50
- [21] *Turkiewicz A., Niewiadomska A.*: Mikrobiologia złożowa i jej zastosowanie w przemyśle naftowym. *Nafta-Gaz*, 11, 2001, 615–619