

**Aleksandra Jamrozik*, Andrzej Gonet*, Stanisław Stryczek*,
Lucyna Czekaj***

MOŻLIWOŚCI I UWARUNKOWANIA ODSALANIA ODPADÓW WIERTNICZYCH**

1. WSTĘP

Odpady wiertnicze stanowią złożone organiczno-mineralne, uwodnione układy o właściwościach tiksotropowych, których skład zależy od przewiercanych interwałów skalnych oraz od zawartości organicznych i nieorganicznych komponentów płuczki wiertniczej.

Przeprowadzone we wcześniejszych latach badania ścieków wiertniczych i odpadów wiertniczych wykazały [1, 3, 5, 8], że do uciążliwych rodzajów zanieczyszczeń stwarzających zagrożenia dla środowiska gruntowo-wodnego należą rozpuszczalne sole metali alkalicznych w postaci chlorków, siarczanów, wodorowęglanów oraz węglanów występujących w nadmiarowych ilościach. Poważnym problemem stanowi zasolenie odpadów wiertniczych, ponieważ sole są powszechnie stosowane jako komponenty płuczek wiertniczych. Dodatkowo zasolenie płuczek może ulec zwiększeniu poprzez przewiercanie zasolonych formacji geologicznych.

Koncentracja soli często determinuje możliwość zagospodarowania odpadów, a w szczególności na drodze ich wprowadzenia do środowiska glebowo-gruntowego. Zapobieganie i ograniczenie przedostaniu się soli z odpadów wiertniczych do środowiska gruntowo-wodnego powinno być sprawą priorytetową, gdyż nadmiar soli wpływa bardzo istotnie na równowagę jonowe w kompleksie sorpcyjnym i metabolizm komórek organizmów roślinnych. Wiele procesów metabolicznych, jak aktywność enzymów, synteza białek, aktywność mitochondriów i chloroplastów ulega zaburzeniu w warunkach zasolenia [1, 3]. Zasolenie odpadów wiertniczych odgrywa kluczową rolę przy wyborze ekonomicz-

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca została wykonana w ramach badań statutowych nr 11.11.190.01 na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

nej i ekologicznej opcji zagospodarowania tych odpadów. Od stopnia zasolenia i od właściwości odpadu oraz od dostępnych środków finansowych powinien zależeć wybór metody postępowania z zasolonymi odpadami wiertniczymi.

Celem przeprowadzonych badań laboratoryjnych było:

- określenie możliwości uwalniania się soli (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-});
- określenie wpływu dodatków takich jak popiół lotny i wapno palone na możliwości odsalania odpadu pofiltracyjnego zużytych płuczek wiertniczych.

2. METODY BADAŃ LABORATORYJNYCH

Przeprowadzone badania laboratoryjne miały na celu określenie wymywalności soli z odpadu wiertniczego oraz określenie wpływu dodatków mineralnych takich jak popiół lotny oraz wapno palone na możliwość odsalania tych odpadów. Aby osiągnąć ten cel, należało przeprowadzić poniższe badania.

Badania składu fazowego

Identyfikację składu fazowego próbek odpadu wiertniczego za pomocą analiz rentgenowskiej metodą proszkową Debye'a-Scherrera-Hulla przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips PW-1040 wyposażonego w cyfrowy układ rejestracji impulsów. Stosowano promieniowanie $\text{CuK}\alpha$.

Wyniki pomiarów zarejestrowane w formie cyfrowej przetwarzane były przy pomocy komputera w wykresy stanowiące zapis intensywności ugiętego promieniowania rentgenowskiego w zależności od kąta ugięcia $2\theta\text{CuK}\alpha$. Identyfikacja faz przeprowadzona została przy użyciu programu XRAYAN, oraz w oparciu o dane zawarte w kartach identyfikacyjnych ICDD (International Center for Diffraction Data).

Analiza składu granulometrycznego

Badania składu granulometrycznego przeprowadzono w oparciu o normę PN-86/B-02480 [9].

Badania wymywalności soli z odpadu wiertniczego

W celu analizy ługowanych związków z badanych próbek odpadu do roztworu wodnego w kolbie o pojemności 2 dm^3 umieszczono 100 gram wysuszonego materiału w temperaturze $+105\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$), i zalano 1 dm^3 wody destylowanej. Szczelnie zamkniętą kolbę wytrząsano na mieszadło rotacyjnym przez 24 godziny w temperaturze $21\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$). Uzyskany w wyniku wytrząsania roztwór odsączono na bibule filtracyjnej. Następnie osad ponownie suszono i podano kolejnemu przepłukiwaniu wodą destylowaną w stosunku (1:10), a otrzymany przesącz poddano analizie określającej:

- zawartość wylugowanych elementów,
- wartość pH roztworu,
- całkowitą zawartość rozpuszczonych soli (TDS),

- przewodność elektrolityczną właściwą (EC),
- wskaźnik zasolenia (Sal),
- współczynnik absorpcji sodu (SAR),
- oraz procentową wielkość wymiennego sodu (ESP).

W wyniku zastosowanych procedur otrzymano cztery ekstrakty wodne badanej próbki odpadu wiertniczego.

Zawartość wylugowanych elementów zostały określone przy użyciu metod absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA) na spektrofotometrze Philips PU-9100x. Natomiast TDS, EC, Sal określono konduktometrycznie. Współczynnik SAR obliczono ze wzoru [4]:

$$SAR = \frac{[Na^+]}{\sqrt{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]}} \quad (1)$$

gdzie: $[Na^+]$, $[Ca^{2+}]$, $[Mg^{2+}]$ – wyrażone są w milimolach na litr.

ESP określono za pomocą wzoru [16]:

$$ESP = \frac{100 \cdot (-0,0126 + 0,01475 \cdot SAR)}{1 + (-0,0126 + 0,01475 \cdot SAR)} (\%) \quad (2)$$

3. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH SUROWCÓW

Eksperymentom badawczym poddano odpad wiertniczy pobrany ze zbiorczego składowiska odpadów, gdzie były deponowane sukcesywnie zużyte płuczki wiertnicze pochodzące z rejonu wierceń w Karpatach i Zapadlisku Przedkarpackim. Odpad ten podany został filtracji na komorowej prasie filtracyjnej, oraz dodano do niego 40% wag. popiołów lotnych i 25% wag. wapna palonego.

Wprowadzony dodatek popiołów lotnych oraz wapna palonego do odpadów wiertniczych (po procesie odwodnienia) miał za zadanie zestabilizowanie odpadu popłuczkowego, poprawę fizykochemicznych, mechanicznych oraz mikrostrukturalnych właściwości, oraz obniżenie wskaźników zasolenia odpadu.

Technika granulacji wymagała dodania 40% wag. popiołów lotnych i 25% wag. wapna palonego. W wyniku granulacji otrzymano granulaty o kulistym kształcie ziaren o wielkości ok. 4–8 mm [7].

Za użyciem popiołu lotnego, jako dodatku mineralnego do odpadów wiertniczych przemawiają ich właściwości, takie jak [7]:

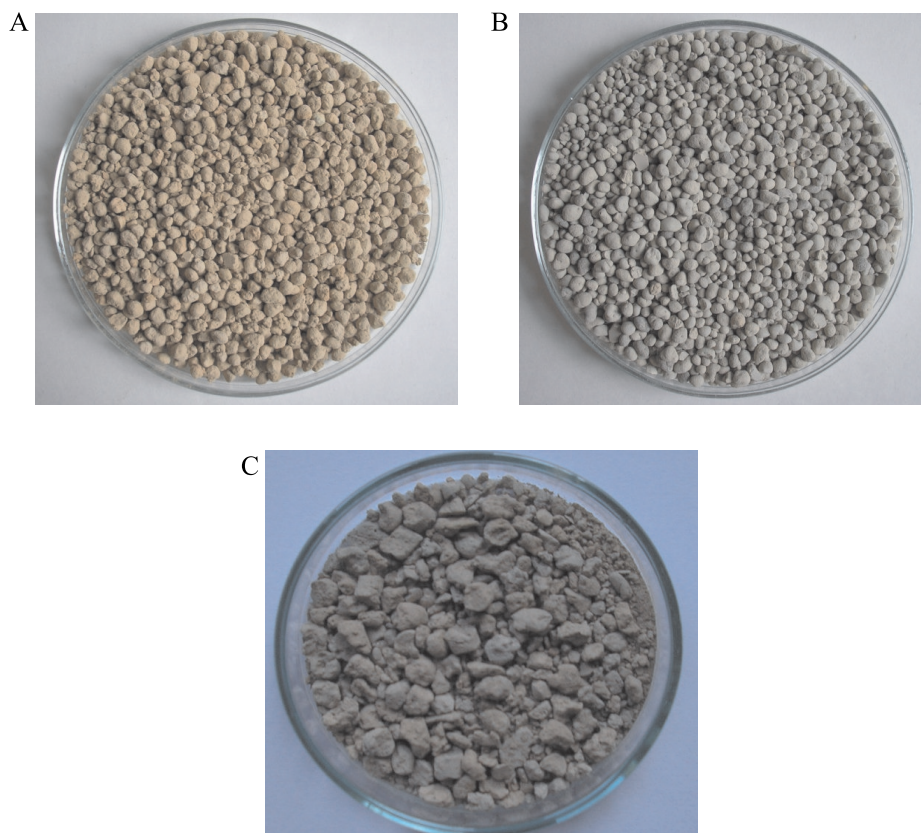
- zdolność pochłaniania wody,
- drobne uziarnienie,
- właściwości pucolanowe, tj. zdolność wiązania przez aktywne składniki popiołu lotnego (SiO_2 i Al_2O_3) wodorotlenku wapniowego,

- skład chemiczny i wymywalność pozwalająca na wykorzystanie do różnych celów,
- zdolność immobilizacji chemicznej związków,
- dostępność materiału.

Wzmacnianie materiałów ilastych przy zastosowaniu wapna, opiera się na trzech podstawowych reakcjach chemicznych [6, 10, 11]:

- wymiany jonowej z agregacją (proces wymiany kationowej wywołuje aglomerację drobnych cząstek ilastych),
- reakcji pucolanowej (reakcje te zachodzą między Ca^{2+} obecnym w wapieniu palonym, a SiO_2 i Al_2O_3 obecnym w materiale ilastym),
- karbonizacji.

Uzyskane na drodze granulacji surowce zostały poddane obróbce termicznej w temperaturze $650\text{ }^\circ\text{C}$ (rys. 1) i $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (rys. 1).



Rys. 1. Granulaty z odpadów wiertniczych (A), z dodatkiem wapna palonego (B), popiołów lotnych (C) wyprażone w temperaturze $650\text{ }^\circ\text{C}$ [7]

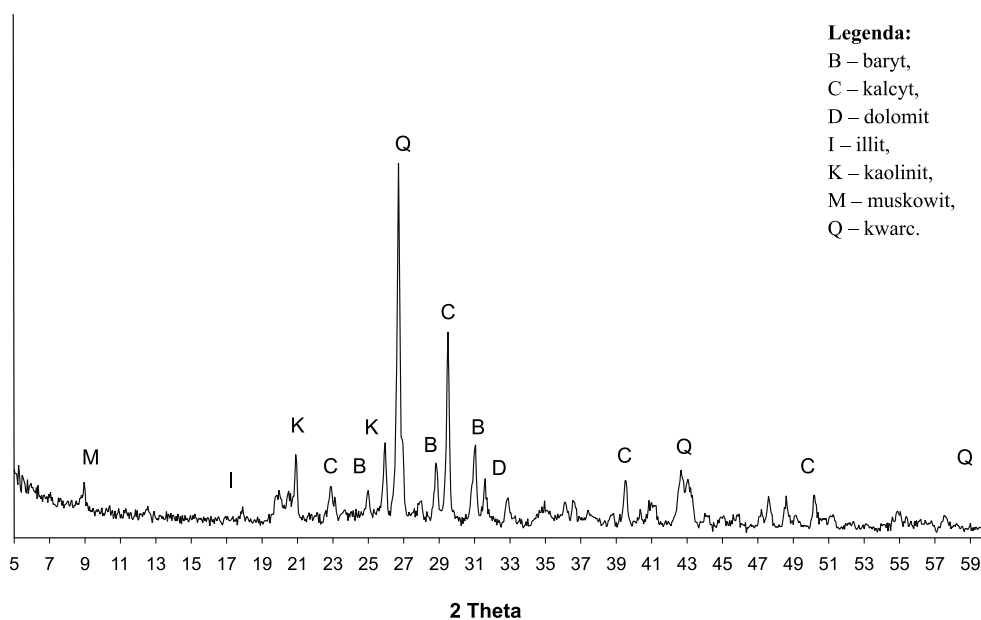
4. WYNIKI POMIARÓW

W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy granulometrycznej odpadu.

Tabela 1
Wyniki analizy granulometrycznej odpadu wiertniczego

Lp.	> 0,150 μm	> 0,075 μm	> 0,038 μm	< 0,038 μm
1	5,69 %	12,14 %	20,15 %	62,02 %
2	18,75 %	12,98 %	12,50 %	55,77 %
Średnia	12,22 %	12,56 %	16,33 %	58,89%

Wyniki badań rentgenograficznych odpadu wiertniczego zostały przedstawione na rysunku 2.



Rys. 2. Dyfraktogram XRD odpadu wiertniczego

Wyniki przeprowadzonych badań nad ługowaniem soli z odpadu do roztworu wodnego oraz wpływem popiołów lotnych i wapna palonego na obniżenie się wskaźników zasolenia odpadu przedstawia tabela 2. Współczynniki SAR oraz ESP ekstraktów wodnych z badanych próbek odpadu podano w tabeli 3.

Tabela 2

Skład chemiczny filtratu z odwodnienia odpadów i ekstraktów wodnych z przemycania odpadów wiertniczych oraz ekstraktów wodnych próbek odpadu wyprążonego z dodatkiem popiołów lotnych i wapna palonego

Parametr	Ekstrakt 1 z odpadu	Ekstrakt 2 z odpadu	Ekstrakt 3 z odpadu	Ekstrakt 4 z odpadu	Ekstrakt 1z odpadu z dodatkiem wapna palonego			Ekstrakt 1 z odpadu z dodatkiem popiołów lotnych		
					Nie wyprążany	Wyprążany w 650 °C	Wyprążany w 1100 °C	Nie wyprążany	Wyprążany w 650 °C	Wyprążany w 1100 °C
pH w temp. 21 °C (± 2 °C)	8,15	7,85	7,90	7,70	11,54	11,24	11,06	8,47	8,14	8,86
Przewodność EC (µS/cm) w temp. 21 °C (± 2 °C)	1884,00	1389,00	540,00	397,00	-	-	-	-	-	-
TDS (mg/l)	866,00	630,00	243,00	177,00	-	-	-	-	-	-
Sal	0,90	0,60	0,00	0,00	-	-	-	-	-	-
Stężenie	[mg/dm ³]									
Ca ²⁺	359,36	252,72	84,24	84,24	107,50	261,70	227,90	1162,00	497,90	333,60
Mg ²⁺	97,28	36,48	12,16	12,16	0,04	0,06	0,05	0,07	2,83	0,73
Cl ⁻	4254,84	1772,85	70,91	70,91	508,00	523,00	56,40	1598,00	242,00	58,00
HCO ₃ ⁻	124,50	30,51	18,31	12,20	< 0,50	< 0,50	< 0,05	235,00	154,00	0,50
Na ⁺	795,00	180,09	60,03	60,03	183,70	124,40	1,17	370,00	36,40	25,20
K ⁺	822,31	186,28	62,09	62,09	296,20	359,60	0,98	534,50	50,10	31,20
SO ₄ ²⁻	320,00	214,00	108,15	43,60	32,50	32,5	19,80	775,00	975,00	825,00
Mineralizacja	6776,03	2675,26	520,00	490,89	1302,00	3104,00	1644,90	4746,00	1963,70	1365,70

Tabela 3

Wielkości współczynników SAR i ESP ekstraktów wodnych z próbek

Parametr	Ekstrakt 1 z odpadu	Ekstrakt 2 z odpadu	Ekstrakt 3 z odpadu	Ekstrakt 4 z odpadu	Ekstrakt 1 z odpadu z dodatkiem wapna palonego			Ekstrakt 1 z odpadu z dodatkiem popiołów lotnych		
					Nie wyprażany	Wyprażany w 650 °C	Wyprażany w 1100 °C	Nie wyprażany	Wyprażany w 650 °C	Wyprażany w 1100 °C
[Na ⁺] (mmol/l)	34,57	7,83	2,61	2,61	7,99	5,41	0,05	16,09	1,58	1,10
[Ca ²⁺] (mmol/l)	29,48	6,32	2,11	2,11	2,69	6,53	5,70	29,05	12,42	8,34
[Mg ²⁺] (mmol/l)	4,05	1,52	0,51	0,51	0,50	0,00	0,00	0,00	0,12	0,03
SAR	5,97	2,80	1,61	1,61	4,46	2,12	0,02	2,98	0,45	0,38
ESP [%]	7,01	2,79	1,11	1,11	5,05	1,83	0,00	3,01	0,00	0,00

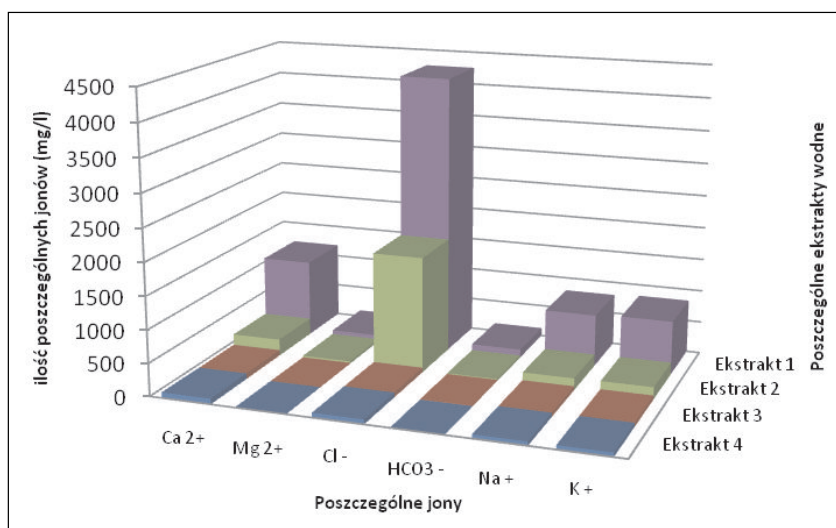
5. INTERPRETACJA WYNIKÓW

Badania składu granulometrycznego odpadu pobranego ze składowiska wskazują, że dominującą frakcją stanowią agregaty ziarnowe o rozmiarach $< 0,038 \mu\text{m}$, czyli odpad stanowi układ koloidalny o znacznym udziale minerałów ilastych.

Badania składu fazowego przeprowadzone metodą dyfraktometryczną (rys. 2) pozwoliły na stwierdzenie obecności faz krystalicznych: kwarc, kalcyt, dolomit, baryt oraz minerały ilaste. Skład mineralny odpadu jest wypadkową udziałów, jakie wnoszą zarówno materiał zużytych płuczek, jak też urobek skalny.

Badania nad składem chemicznym ekstraktów wodnych z odpadów wiertniczych przedstawiono w tabeli 2. Ekstrakcja odpadów została przeprowadzona przy użyciu wody destylowanej. W świetle uzyskanych wyników należy stwierdzić, że odcieki z odpadów stanowią roztwory o wysokim odczynie pH. Najwyższy odczyn pH wykazują próbki odpadu z dodatkiem wapna palonego ok. 11, natomiast odpad z dodatkiem popiołów lotnych oraz bez dodatków ma odczyn pH wynoszący ok. 8.

Wyniki ekstrakcji odpadów wskazują, że łatwo wymywane wodą destylowaną z odpadu są sole potasowe i sodowe w postaci chlorków, siarczanów i wodorowęglanów. Trudno uruchamiać się sole wapniowe i magnezowe (rys. 3). W wyniku kontaktu ekstraktów ze środowiskiem wodnym należy się spodziewać alkalizacji gleb w związku z zawartością w roztworze łatwo rozpuszczalnych soli.



Rys. 3. Histogram ilości wymywanych jonów podczas ekstrakcji odpadu wodą destylowaną [2]

Dodatek wapna palonego oraz popiołów lotnych do odpadu zmniejsza intensywność wymywania składników. Odpad z dodatkiem CaO zawiera dodatkowe fazy utrudniające migrację jonów lub wręcz wiążą wolne jony. W związku z powyższym dodatek wapna palone-

go spowalnia proces wymywania jonów zarówno jednowartościowych (Na^+ i K^+) jak i dwuwartościowych (Ca^{2+} i Mg^{2+}). Następuje prawie czterokrotne obniżenie stężenia lęgowanych jonów z odpadu z udziałem CaO w stosunku do samego odpadu. Obróbka termiczna odpadu wiertniczego nie zmienia charakteru oddziaływania CaO. Wapno palone powoduje prawdopodobnie wiązanie wolnych jonów SO_4^{2-} .

Popiół lotny w zasadzie nie oddziałuje na wymywanie jonów wapna, ale już w przypadku wyprażonego odpadu z tym dodatkiem jest to prawie dwukrotne zwiększenie ilości Ca^{2+} w ekstrakcie wodnym aniżeli w ekstrakcie z odpadu. Dodatek popiołu lotnego dwukrotnie obniża wymywanie kationów jednowartościowych (Na^+ i K^+) z tym, że wyprażana w 650 °C postać tej próbki powoduje blisko dziesięciokrotne zatrzymanie metali jednowartościowych w strukturze kompozytu odpad – popiół lotny. Wyższy stopień wyprażania próbki pogłębia to zjawisko.

Mobilność jonów Cl^- ogranicza w dużym stopniu dodatek wapna palonego, natomiast w przypadku próbki z dodatkiem popiołów lotnych to dopiero jej wyprażenie spowalnia proces wymywania jonów Cl^- .

Z przeprowadzonych badań wynika, że dodatek wapna i popiołów zdecydowanie wpływa na obniżenie stężenia wymywanych jonów chlorkowych.

Wyciągi wodne (1:10) zasolonych odpadów wiertniczych charakteryzuje wysoka przewodność elektrolityczna właściwa oraz wysoki współczynnik absorpcji sodu (tab. 2 i 3). Tak wysoka zawartości EC wskazuje na dużą zawartość elektrolitów nieorganicznych w odpadzie, a w szczególności jonów chlorkowych.

Dodatek popiołów lotnych i wapna palonego w przypadku form wyprażanych powoduje obniżenie wskaźnika ESP do 0, świadczy to o tym, że sól nie ulega wymianie, zostaje związany w strukturze kompozytu. Zmniejsza się także współczynnik SAR. Świadczy to o tym, że prażone formy odpadu wiertniczego zarówno z dodatkiem wapna palonego jak i popiołów lotnych zatrzymują w większym stopniu jednowartościowe jony metali alkalicznych.

Na podstawie analizy otrzymanych wyników z badań laboratoryjnych, należy stwierdzić że badany odpad jest podatny nad odsalanie metoda przepłukiwania. Już trzykrotne przepłukanie odpadu powoduje że otrzymujemy ekstrakty z odpadu o dopuszczalnym poziomie stężeń. Natomiast dodatek wapna palonego i popiołów lotnych zdecydowanie wpływa na spowolnienie tempa odsalania odpadu Obróbka termiczna przyspiesza tempo odsalania odpadu zwłaszcza w przypadku odpadu z dodatkiem wapna palonego i wyprażonego w temp. 650°C.

6. WNIOSKI

Badania laboratoryjne nad możliwością odsalania odpadu wskazują że:

- wysokie zasolenie ścieków i odpadów wiertniczych określone za pomocą współczynników SAR, ESP, Sal, TDS, EC powoduje, że nie można wprowadzić ścieków do wód, ani zdeponować odpadu w środowisku gruntowym;

- dodatek popiołów lotnych i wapna palonego do matrycy odpadu wiertniczego powoduje osłabienie tempa wymywania soli z odpadu;
- zasolone odpady wiertnicze bez dodatków mineralnych podatne są na odsalanie metodą wielostopniowej ekstrakcji wodą;
- przy odsalaniu odpadu konieczne jest prowadzenie monitoringu zmian takich parametrów jak pH, EC, SAR, ESP.

LITERATURA

- [1] Czekaj L., Fijał J., Grzywnowicz I., Jamrozik A.: *Wpływ odpadów wiertniczych na wybrane fizykochemiczne właściwości gruntu spoistego*. Wiertnictwo Nafta Gaz (rocznik AGH), t. 22, z. 1, 2005
- [2] Domański Ł.: *Kinetyka procesu odsalania odpadów wiertniczych*. Wydział WNiG, Kraków 2009 (praca niepublikowana)
- [3] Gonet A. (praca zbiorowa): *Metody przetwarzania organiczno-mineralnych odpadów wiertniczych w aspekcie ich zagospodarowania*. Wydawca: WVNIG AGH przy współpracy Drukarni Polskiej Prowincji Zakonu Pijarów, Kraków 2006
- [4] Information Guideline GL 99-0, Petroleum Development Branch „Saskatchewan Drilling Waste Management Guidelines, Part II”, <http://www.er.gov.sk.ca>
- [5] Hajdus D., Kusina E.: *Odsalanie odpadów jako opcja neutralizacji ich szkodliwości*. Prace Instytutu Nafty i Gazu nr 137 „Problemy techniczne i technologiczne pozyskania węglowodorów a zrównoważony rozwój gospodarki”, Kraków 2006
- [6] Helios-Rybicka E.: *Reakcje minerałów ilastych z $Ca(OH)_2$ i ich znaczenie praktyczne*. Prace Mineralogiczne, nr 52, PAN, Kraków 1977
- [7] Jamrozik A.: *Możliwości kompleksowego recyklingu odpadowych płuczek wiertniczych*. Wydawnictwa AGH, Kraków 2010
- [8] Molenda J., Steczko K.: *Ochrona środowiska w gazownictwie i wykorzystaniu gazu*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000
- [9] PN-86/B-02480 *Analiza sitowa na mokro*
- [10] Rogers C.D., Glendinning S.: *Lime Requirement for Stabilization*. Transportation Research Board, National Research Council, Washington 2000
- [11] Wills J.: *Muddied Waters*. A survey of Offshore oilfield Drilling Wastes and Disposal Techniques to Reduce the Ecological Impact of Sea Dumping, 25th May 2000