

REKULTYWACJA TERENU WYLEWISKA ODPADÓW Z ODWIERTÓW WYDOBYWCZYCH ROPY NAFTOWEJ

Wprowadzenie

W ostatnich latach wzrosło zanieczyszczenie środowiska składnikami ropopochodnymi (benzyny, olej i smary). Największe zagrożenie gleby i wód gruntowych powodują awarie środków transportu, korozje zbiorników, uszkodzenia rurociągów lub innych czynników wadliwego postępowania z tymi produktami. Wiele związków, ulega biologicznemu rozkładowi przy udziale glebowych mikroorganizmów. Szybkość biodegradacji zależy od stężenia substancji zanieczyszczających struktury chemicznej, cech fizycznych, jak również od właściwości gleby. Takie samooczyszczanie gleby trwa zwykle dziesiątki lat. Dlatego proces biodegradacji ropopochodnych musi być intensyfikowany technologicznie.

Szacuje się, że corocznie trafia do środowiska 2,5 mln ton produktów ropopochodnych, przy czym część z nich to ciężkie frakcje węglowodorów, dlatego tak ważne jest opracowanie metody bezpiecznej i ekonomicznej eliminacji ich ze środowiska.

PGNiG SA w 2004 r. wydobyciło ok. 630 tys ton ropy naftowej. 92% ropy naftowej (590 tys. ton) pochodziło z wydobycia realizowanego przez Oddział PGNiG SA w Zielonej Górze, natomiast 8% (50 tys. ton) z wydobycia przez Oddział w Sanoku. Obecnie eksploatuje się ropę naftową z ok. 1200 odwiertów wydobywczych zlokalizowanych na 38 złożach. Ponieważ, zanieczyszczanie środowiska gruntowo-wodnego może powstawać przy każdym odwiercie, to są powody, aby proponowaną metodę udoskonalić i zastosować również w innych obiektach.

W artykule zaprezentowano instalację (technologię) usuwania ropopochodnych zanieczyszczeń. Na terenie nieczynnej Kopalni Ropy Naftowej w Lipinach, gdzie znajduje się wylewisko odpadów z odwiertów wydobywczych ropy naftowej. Podstawowym zadaniem instalacji jest oczyszczenie zawartości powyższego wylewiska, a w przyszłości, być może, również oczyszczanie z węglowodorów ziemi pochodzącej z terenu innych kopalń ropy naftowej.

W czasie rozpoczęcia badań wylewisko było pokryte 20-30cm warstwą cieczy olejowej zalegającej na kilkunastocentymetrowej warstwie wody. Zebranie cieczy olejowej urządzeniem HV MOP było zadaniem pierwszoplanowym, uzyskano ok. 5,5m³ ropy naftowej. Poniżej zalegała kilkudziesięciocentymetrowa warstwa zaolejonej ziemi o konsystencji mazistej. Głębiej znajdowała się zagęszczona ziemia mniej zanieczyszczona ropopochodnymi. W najgłębszym miejscu wylewisko ma 2-2.5m głębokości. Dominuje tu faza płynna i półpłynna o objętości ok. 2000 m³.

Charakterystyka wylewiskowego odpadu w Lipinkach

W odpadach z odwiertów wydobywczych nie stwierdzono przekroczeń dopuszczalnych wartości metali ciężkich (tab.1).

W celu wstępnego określenia możliwości rozkładu zanieczyszczeń związkami organicznymi w próbkach z wylewiska wykonano pomiary BZT w laboratorium Zespołu Ochrony Powierzchni Ziemi Politechniki Warszawskiej. Pomiar wykonano z użyciem Sapromatu. Poniższy wykres pokazuje dynamikę zmian BZT.

Tabela. 1. Wskaźniki odpadu z wylewiska w Lipinkach

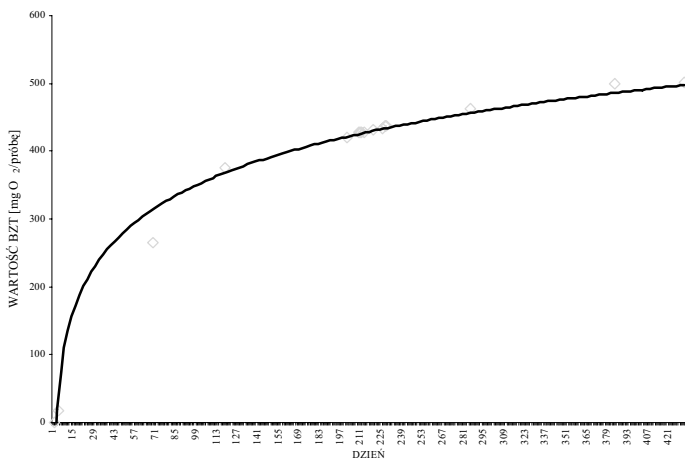
Zawartość suchej masy [%]		55
Strata po prażeniu suchej masy w 550°C [%]		6
Zawartość popiołu w suchej masie [%]		49
ChZT w mokrej masie [mgO ₂ /kg]		29 900
[mg O ₂ /kg s.m.]		54 300
Zawartość metali [mg/kg sm]		Wartości dopuszczalne stężeń [mg/kg sm] zg z RMŚ DzU nr 165 z 2002 r poz.1359 *)
Zn	864	1000, 300, 3000
Cd	12	12, 6, 20
Pb	562	600, 200, 1000
Cu	275	600, 200, 1000
Ni	180	300, 70, 500
Cr	351	500, 150, 800
Co	77	200, 50, 300
As	14	60, 25, 100
Hg	5	30, 4, 50
Fe	6884	-

* Wartości dla grupy C (tereny przemysłowe, użytki kopalne, tereny komunikacyjne) w kolejności gł: 0-2 m p p t; 2-15m wodoprzepuszczalność do $1 \cdot 10^{-7}$ [m/s] i poniżej.

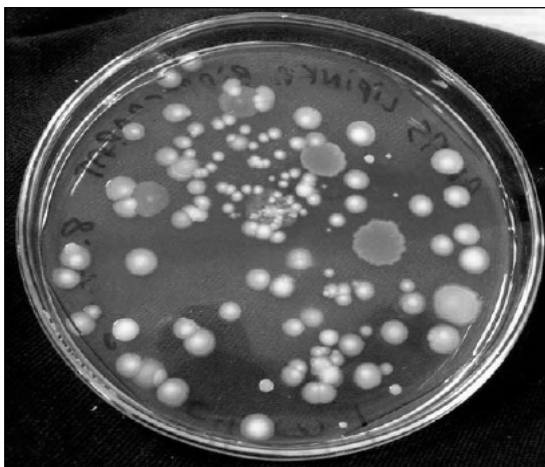
Na podstawie wyników oznaczeń (rys. 1) stwierdza się biochemiczny rozkład substancji organicznych.

Następnie wykonano badania mikrobiologiczne w laboratorium Biologii Środowiska PW. Mimo wysokich stężeń węglowodorów stwierdzono liczne mikroorganizmy. W posiewie na różnych podłożach otrzymano następujące wyniki:

- Posiewy na podłożu agarowym, które inkubowano 48 godzin w temp. 26°C:
 - II – w przypadku zanieczyszczonego gruntu - $3,6 \cdot 10^6$ [JTK/ g mokrego gruntu];
 - I – w badanej próbce „cieczy nadosadowej” - $1,24 \cdot 10^6$ [JTK/ g płynu];
- Posiewy na podłożu mineralnym z dodatkiem oleju napędowego, inkubacja 7 dni w temp. 26°C:
 - II – w próbce zanieczyszczonego gruntu - $2,28 \cdot 10^6$ [JTK/ g mokrego gruntu]
 - I – w badanej próbce „cieczy nadosadowej” - $1,2 \cdot 10^6$ [JTK/ g płynu].



Rys. 1. Wartość BZT próbki odpadu z wylewiska w KRN Lipinki w okresie grudzień 2005-styczeń 2007



Fot. 1. Zróżnicowanie bakterii z odpadu z wylewiska w KRN w Lipinkach pod względem cech hodowlanych-posiew na podłożu agarowym

Technologia

Technologia przewiduje likwidację laguny w miejscu powstania problemu w sposób bezpieczny dla środowiska. Zadanie realizowane jest etapami i rozpoczyna się od zebrania flotujących olejów i przekazania ich rafinerii jako surowca do dalszego przetwarzania. Następnie zanieczyszczona ziemia zostaje poddana bioremediacji na poletkach i w przyzmach z użyciem wyselekcjonowanych szczepów bakterii oraz pożywek. Ze względu na wysoki stopień zanieczyszczeń są one dozowane regularnie, co zapewni zintensyfikowanie procesu rozkładu węglowodorów. Procesy będą prowadzone w obiegach zamkniętych, dzięki czemu jest gwarancja, że do środowiska nie dostaną się żadne zanieczyszczenia.

Technologia przewiduje trzy etapy oczyszczania:

- Etap I: Instalacja składa się ze 5 zbiorników (wypełnianych wodą) przeznaczonych do wypłukiwania olejów z ziemi oraz zaszczepiania bakteriami. Olej zbierany jest urządzeniem HV Mop.
- Etap II: Zdrenowane poletka są zraszane wodą ze szczepionką bakteryjną i pożywką. Zraszanie dostarcza też tlenu dla bakterii.
- Etap III: Plac do biodegradacji ropopochodnych, aż do uzyskania standardu wg. Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów jakości gleby i standardów jakości ziemi (DzU Nr 165, poz. 1359).

Odcieki z poletek i placu technologicznego oraz woda ze zbiorników spływają do przepompowni, a następnie poprzez separator oleju i benzyny do zbiornika napowietrzanego (bioreaktora), w którym są oczyszczane biologicznie. Oczyszczona woda wraz z mikroorganizmami jest stosowana w obiegu zamkniętym do płukania w pierwszym etapie, jak również do zraszania ziemi na poletkach i w przyzmach.

Rozkład węglowodorów w doświadczeniu modelowym

Badania wstępne bioremediacji przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych z zastosowaniem szczepionki mikroorganizmów. Doświadczenie trwało 10 dni (tab. 2). Redukcja zawartości węglowodorów w doświadczeniu wynosiła 56-95% (średnio ok. 70%).

Z danych tabeli 3 wynika, że redukcja zawartości węglowodorów alifatycznych wyniosła 45-99% (średnio 91%), a węglowodorów aromatycznych 68-97% (średnio 75%).

Tabela 2. Zmiany zawartości niektórych węglowodorów po 10 dniach biodegradacji w skali laboratoryjnej

	Zawartość początkowe [$\mu\text{g/kg}$]	Zawartość po 10 dniach [$\mu\text{g/kg}$]	Procent redukcji
Etylobenzen	448	22	95 %
p/m Xylen	584	109	81%
Naftalen	258	68	74%
1,2,4 Trimetylobenzen	179	79	56%
1,3,5 Trimetylobenzen	158	67	58%

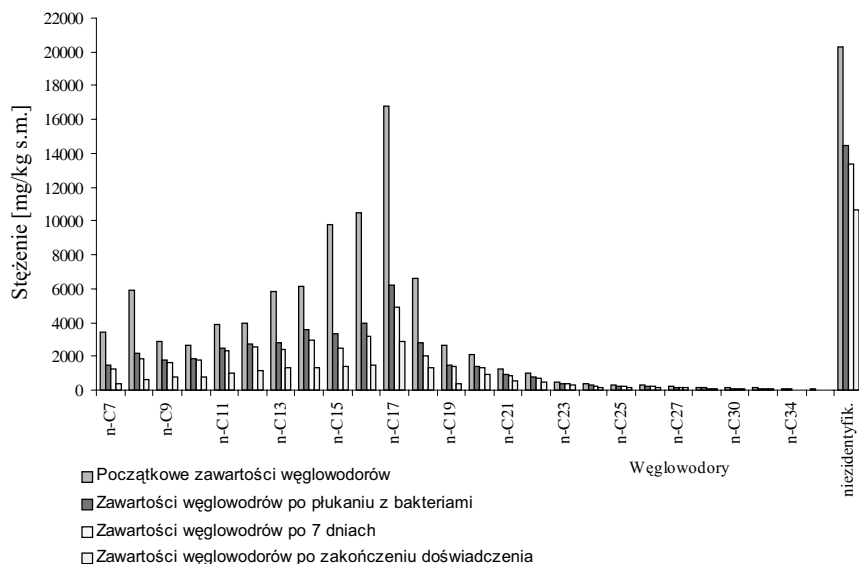
Wyniki badań w skali technicznej

Badania przeprowadzono z 10 m³ ziemi zanieczyszczonej. Zanieczyszczoną ziemię przemyto wodą zawierającą szczepionką bakteryjną i pożywkę. W ten sposób usunięto część węglowodorów. Ziemię tę umieszczono na poletkach zraszanych wodą zawierającą szczepionkę bakteryjną i pożywkę.

Wyniki badań modelowych i technologicznych dowodzą, że opady z odwiertów wydobywanych ropy naftowej w Lipinkach są biodegradowalne. Redukcja węglowodorów jest proporcjonalna do ich zawartości. Oznacza to, że biodegradacja węglowodorów przebiega równomiernie.

Tabela 3. Biodegradacja węglowodorów alifatycznych i aromatycznych w doświadczeniu laboratoryjnym

Węglowodory alifatyczne	Zawartość początkowe	Zawartość po 10 dniach	Procent redukcji
EC C5-C6	151	52	66%
EC>C6-C8	817	356	56%
EC>C8-C10	478	128	73%
EC>C10-C12	1004	549	45%
EC>C12-C16	122915	67901	45%
EC>C16-C21	457584	57560	87%
EC>C21-C35	822085	2200	99%
Suma	1405035	128746	91%
Węglowodory aromatyczne			
EC C6-C7	<10	<10	-
EC>C7-C8	<10	<10	-
EC>C8-C10	771	22	97%
EC>C10-C12	1507	490	68%
EC>C12-C16	<100	10	90%
EC>C16-C21	<100	10	90%
EC>C21-C35	<100	10	90%
SUMA	2277	562	75%
TPH	1407312	87253	94%



Rys. 2. Zmiany zawartości węglowodorów (C₇-C₃₆) w procesie oczyszczania odpadów z odwiertów wydobywczych w KRN w Lipinkach

Tabela 4. Biodegradacja węglowodorów alifatycznych i aromatycznych

Składnik	Zawartości początkowe		Zawartości po płukaniu z bakteriami (05.09.06)		Zawartości po 7 dniach zraszania (26.09.2006)			Zawartości przed zimą (22.11.2006)	Ubytek zawartości po zakończeniu doświadczeń.	
	mg/kg s.m.		ubytki		[mg/kg s.m.]	ubytki		[mg/kg s.m.]	[mg/kg s.m.]	[%]
			[mg/kg s.m.]	[%]		[mg/kg s.m.]	[%]			
n-C ₇	3399	1512	1887	56	1278	234	15	427	2972	87
n-C ₈	5942	2148	3794	64	1868	280	13	641	5301	89
n-C ₉	2900	1751	1149	40	1622	129	7	793	2107	73
n-C ₁₀	2614	1897	717	27	1758	139	7	778	1836	70
n-C ₁₁	3874	2480	1394	36	2298	182	7	977	2897	75
n-C ₁₂	3946	2759	1187	30	2557	202	7	1190	2756	70
n-C ₁₃	5847	2825	3022	52	2434	391	14	1358	4489	77
n-C ₁₄	6108	3568	2540	42	2938	630	18	1343	4765	78
n-C ₁₅	9816	3342	6474	66	2483	859	26	1389	8427	86
n-C ₁₆	10529	3939	6590	63	3159	780	20	1511	9018	86
n-C ₁₇	16757	6233	10524	63	4929	1304	21	2869	13888	83
n-C ₁₈	6584	2772	3812	58	2028	744	27	1343	5241	80
n-C ₁₉	2614	1485	1129	43	1377	108	7	381	2233	85
n-C ₂₀	2068	1419	649	31	1315	104	7	900	1168	56
n-C ₂₁	1236	955	281	23	885	70	7	519	717	58
n-C ₂₂	974	769	205	21	713	56	7	458	516	53
n-C ₂₃	499	411	88	18	381	30	7	305	194	39
n-C ₂₄	357	292	65	18	270	22	8	183	174	49
n-C ₂₅	309	252	57	18	234	18	7	168	141	46
n-C ₂₆	285	239	46	16	221	18	8	160	125	44
n-C ₂₇	214	159	55	26	147	12	8	122	92	43
n-C ₂₈	166	119	47	28	111	8	7	76	90	54
n-C ₃₀	119	93	26	22	86	7	8	53	66	55
n-C ₃₂	143	66	77	54	61	5	8	46	97	68
n-C ₃₄	95	40	55	58	37	3	8	23	72	76
n-C ₃₆	48	27	21	44	25	2	7	17	31	65
niezidentyfik.	20298	14455	5843	29	13396	1059	7	10651	9647	48
Suma:	116630	56007	60623	52	48611	7396	13	31047	85583	73

Tabela 5. Wyniki biodegradacji węglowodorów alifatycznych i aromatycznych w skali technicznej

Składniki	Zmiany zawartości węglowodorów								Wartości dopuszczalne stężeń wg RMS z dn. 09.092002)*
	Zawartości początkowe [mg/kg s.m.]	Po płukaniu (05.09.06)		Po 7 dniach (26.09.06)		Przed zimą (22.11.06)		Ubytek w okresie 07.2006-11.2006	
		[mg/kg s.m.]	ubytek [%]	[mg/kg s.m.]	ubytek [%]	[mg/kg s.m.]	ubytek [%]		
C ₆ -C ₁₂	26175	16446	37	12867	28	5907	54	77	500,50,750
C ₁₂ -C ₃₅	94401	45465	52	43771	4	25330	42	73	3000,1000, 3000

* Wartości dla grupy C (tereny przemysłowe, użytki kopalne, tereny komunikacyjne) w kolejności gł: 0-2 m p p t; 2-15m wodoprzepuszczalność do $1 \cdot 10^{-7}$ [m/s] i poniżej.

Piśmiennictwo

1. Siuta J.: Ekologiczne, technologiczne i prawne aspekty rekultywacji gruntów zanieczyszczonych produktami ropy naftowej. Inżynieria Ekologiczna nr 8, Warszawa 2003.
2. Alexander M.: Biodegradation and bioremediation. Academic Press, Inc. 1994.
3. Klimiuk E., Łebkowska M.: Biotechnologia w ochronie środowiska. Wydawnictwa Naukowe PWN 2003.
4. Kołczek H., Koszycki P.: Bioremediacja zanieczyszczeń rafinerijnych w gruntach.
5. Kowzan B.: Bioremediacja gleb skażonych produktami naftowymi wraz z oceną ekotoksykologiczną. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.

Streszczenie

Ropa naftowa i jej pochodne stanowią jedno z głównych zanieczyszczeń środowiska gruntowo-wodnego w Polsce. Przykładem tego jest wylewisko odpadów z odwiertów wydobywczych ropy naftowej w Lipinkach koło Gorlic, gdzie prowadzi się rekultywację. W pobliżu zbudowano instalację do oczyszczania zawartości wylewiska, z zastosowaniem mikroorganizmów. Ziemia jest oczyszczana z węglowodorów, a następnie zawrócona do wyrobiska. Powierzchnia oczyszczonej ziemi zostanie zrehabilitowana biologicznie stosownie do roślinności na terenie przyległym. W artykule przedstawiono fizyczne, chemiczne i mikrobiologiczne właściwości zawartości wylewiska oraz redukcję zawartości poszczególnych frakcji węglowodorów (C₇-C₃₆) w kolejnych etapach oczyszczania. Badania potwierdzają skuteczność zaproponowanej metody rekultywacji środowiska, która może być zakończona w okresie 5 lat.

RECLAMATION OF THE SPILLAGE SITE OF WASTE FROM PETROLEUM EXTRACTION BOREHOLES

Abstract

Petroleum and its derivatives constitute one of the main sources of pollution of the groundwater environment in Poland. An example of such pollution is the spillage site of waste from the petroleum extraction boreholes at Lipinki near Gorlice where the reclamation has been conducted. An installation was built near the site to clean up the content of the spillage site using microorganisms. The earth is being purified by removing hydrocarbons and then returned to the site. The cleaned surface will be subject to biological reclamation taking account of the vegetation growing in the surrounding area. In the paper the physical, chemical and microbiological properties of the spillage site content were presented as well as the reduction of contents of respective carbohydrate fractions ($C_7 - C_{36}$) during the successive stages of purification. The effectiveness of the proposed method of environmental reclamation was corroborated by the study results. The reclamation may be due to be terminated over a five year period.

Key words: spillage site of petroleum waste, microorganisms, biological reclamation

Anna Katarzyna Kaczyńska
Mgr inż. Jacek Kiepuski
BIO-ECOLOGY SERVICES sp. z o.o.
02-678 Warszawa, ul. Narocz 3
tel. 647 06 84, 647 39 45, fax. 647 06 85