

**Badanie składu cieczy pozabiegowej po hydraulicznym
szczelinowaniu i analiza rozwiązań technologicznych
w aspekcie jej powtórnego wykorzystania**

*Tests of chemical composition and technical solutions
analysis in aspects of reuse of flowback liquid after
hydraulic fracturing*

Teresa Steliga, Piotr Jakubowicz

**Badanie składu cieczy pozabiegowej po
hydraulicznym szczelinowaniu i analiza rozwiązań
technologicznych w aspekcie jej powtórnego
wykorzystania**

*Tests of chemical composition and technical
solutions analysis in aspects of reuse of flowback
liquid after hydraulic fracturing*

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

2015

Redakcja naukowa:

Maria Ciechanowska
Wiesława Urzędowska
Jacek Jaworski
Jan Lubaś
Piotr Such

DOI: 10.18668/PN2015.205

Wydawca:

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków

Redaktor wydania: Agnieszka J. Kozak

Korekta językowa: Izabela Sulińska

Skład i łamanie, DTP, projekt okładki: Paweł Noszkiewicz

Druk i oprawa:

Drukarnia K&K reklama i poligrafia
ul. Ostatnia 22
31-444 Kraków

Nakład: 70 egz.

Copyright © 2015 INiG – PIB Kraków, ul. Lubicz 25A, Poland

ISSN 2353-2718

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej publikacji nie może być, bez uprzedniej pisemnej zgody wydawcy, gromadzona w systemach zbierania informacji, transmitowana lub reprodukowana, włączając w to fotokopie, fotografie, zapis magnetyczny lub inny.

Prenumeratę i wysyłkę prac naukowo-badawczych oraz materiałów informacyjnych prowadzi redakcja.

Publikacja powstała w wyniku prac wykonanych w ramach
Projektu pt.: „Modelowanie procesu udostępniania gazu ziemnego
zalegającego w łupkach na wybranych obszarach objętych koncesjami
PGNiG S.A.”, realizowanego w ramach Programu INNOTECH
nr umowy INNOTECH-K1/IN1/48/152754/NCBR/12.

Spis treści

Streszczenie	12
Abstract	16
Wprowadzenie	20
1. Przegląd literatury	24
1.1. Aspekty środowiskowe zabiegu hydraulicznego szczelinowania	24
2. Metody zagospodarowania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu	39
2.1. Powtórne użycie cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu	39
2.2. Przegląd technik odsalania	40
2.3. Metody membranowe – odwrócona osmoza (RO)	45
2.3.1. Wstępne przygotowanie wody do odsalania w odwróconej osmozie (RO)	45
2.3.2. Membrany do odwróconej osmozy	47
2.3.3. Zjawiska niekorzystnie wpływające na membrany	50
2.3.4. Substancje hamujące procesy krystalizacji (antyskalanty)	52

2.4. Elektrodializa (ED) i elektrodializa odwrócona (ERD)	52
2.5. Metody termiczne	56
2.6. Systemy hybrydowe	60
2.7. Zatłoczenie do górotworu	63
2.8. Przekazanie do oczyszczalni ścieków	63
3. Metodyka analityczna	64
3.1. Analiza anionów i kationów z wykorzystaniem chromatografii jonowej	65
3.1.1. Chromatograficzne oznaczanie anionów: F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	67
3.1.2. Chromatograficzna analiza jonu amonowego i metali alkalicznych	68
3.1.3. Chromatograficzna analiza metali przejściowych	69
3.2. Metodyki chromatograficznego oznaczania zanieczyszczeń ropopochodnych	70
3.2.1. Oznaczanie zawartości węglowodorów alifatycznych	70
3.2.2. Chromatograficzna metodyka oznaczania węglowodorów monoaromatycznych (BTEX)	71
3.2.3. Chromatograficzna metodyka oznaczania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA)	72
3.3. Testy toksykologiczne	73
3.3.1. Test Microtox	79
3.3.2. Test Daphtoxkit F magna	81
3.3.3. Test Thamnotoxkit F	83
3.3.4. Test ryzyka środowiskowego MARA	85
3.3.5. Test fitotoksyczności – Phytotoxkit	88
3.3.6. Analiza statystyczna	90

4. Charakterystyka płynów szczelinujących i cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu w formacjach łupkowych	91
4.1. Wprowadzenie	91
4.2. Charakterystyka płynów do zabiegu hydraulicznego szczelinowania	94
4.2.1. Omówienie wyników badań toksykologicznych poszczególnych składników płynu szczelinującego.....	96
4.2.2. Omówienie wyników badań płynu szczelinującego sporządzonego w warunkach laboratoryjnych.....	114
4.3. Badania płynu szczelinującego i cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu w formacji łupkowej odwiertu (A)	120
4.3.1. Badanie płynu szczelinującego stosowanego w zabiegach hydraulicznego szczelinowania formacji łupkowej odwiertu (A).....	121
4.3.2. Badanie cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowej odwiertu (A).....	127
5. Wstępne procesy oczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowej odwiertu (A)	146
5.1. Ocena możliwości rozkładu polimerów organicznych wchodzących w skład cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu pobranej z odwiertu (A)	147
5.1.1. Badania możliwości wykorzystania mikroorganizmów do rozkładu polimerów w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A).....	148
5.1.2. Badania możliwości wykorzystania silnych utleniaczy do rozkładu polimerów w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A).....	152
5.1.3. Badania zastosowania nadtlenu wodoru w procesach głębokiego utleniania zanieczyszczeń organicznych w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A).....	154

5.2. Procesy koagulacji i flokulacji jako metody wstępnego oczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)	157
5.2.1. Mechanizm procesu koagulacji.....	157
5.2.2. Badania procesu koagulacji zanieczyszczeń w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu.....	161
5.2.3. Badania procesu flokulacji.....	166
5.2.4. Badania procesu filtracji.....	171
6. Dobór parametrów biologicznego procesu doczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) w formacjach łupkowych	177
6.1. Badania mikrobiologiczne	178
6.1.1. Materiał i metody analityczne.....	178
6.1.2. Izolacja i selekcja bakterii i grzybów zdolnych do rozkładu związków ropopochodnych.....	179
6.1.3. Identyfikacja bakterii i grzybów tradycyjnymi technikami mikrobiologicznymi.....	180
6.1.4. Identyfikacja bakterii i grzybów tradycyjnymi technikami molekularnymi.....	182
6.1.5. Sposób przygotowania biopreparatów na bazie bakterii autochtonicznych i drożdży.....	184
6.1.6. Badania mikroorganizmów patogennych w biopreparatach.....	185
6.2. Charakterystyka wyizolowanych szczepów mikroorganizmów	186
6.2.1. Opracowanie składu biopreparatu.....	195
6.3. Laboratoryjne próby zastosowania procesu biologicznego do oczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) w formacjach łupkowych	198
6.3.1. Omówienie wyników badań procesu biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I).....	199

6.3.2. Omówienie wyników badań procesu biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV)	204
7. Zastosowanie węgla aktywnych do doczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) po biologicznych procesach jej oczyszczania	210
7.1. Charakterystyka testowanych węgli aktywnych	212
7.2. Badania węgli aktywnych w warunkach statycznych	213
7.3. Omówienie wyników badań	216
7.4. Badania w warunkach dynamicznych	219
7.5. Podsumowanie	224
8. Wykorzystanie technik elektrodialitycznych do odsalania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)	229
8.1. Przebieg badań elektrodialitycznego odsalania	229
9. Odsalanie wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowej odwiertu (A) z wykorzystaniem odwróconej osmozy (RO)	237
9.1. Wprowadzenie	237
9.2. Opis matematyczny procesu odsalania	238
9.3. Instalacja badawcza	240
9.4. Metodyka i wyniki badań	241

9.5. Propozycja doboru membran do procesu i schematu instalacji.....	254
10. Procesy termiczne w odsalaniu cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A).....	258
10.1. Badania laboratoryjne możliwości odsalania retentatu (zateżonej solanki) po RO.....	261
11. Ocena możliwości ponownego wykorzystania oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu.....	270
12. Warianty rozwiązań technologicznych oczyszczania i powtórnego zagospodarowania cieczy zabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowych.....	274
13. Podsumowanie	279
14. Literatura	284

Streszczenie

Zabiegi hydraulicznego szczelinowania wykonywane w formacjach łupkowych, ze względu na dużo większą skalę niż w przypadku odwiertów konwencjonalnych, generują znaczne ilości ciekłych odpadów, które należy w racjonalny sposób zagospodarować. Optymalnym rozwiązaniem tego problemu jest powtarne wykorzystanie cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu do sporządzania płynów w kolejnych zabiegach hydraulicznego szczelinowania. Wymaga to zastosowania metod wstępnego oczyszczania, a następnie odsalania z wykorzystaniem technologii charakteryzujących się efektywnością ekonomiczną i dbałością o środowisko naturalne. Dzięki takiemu podejściu do problemu zagospodarowania środowisko tylko w ograniczonym stopniu zostaje obciążone substancjami odpadowymi uzyskiwanymi po zabiegach hydraulicznego szczelinowania.

W oparciu o analizy fizyko-chemiczne oraz badania toksykologiczne przedstawiono charakterystykę płynów szczelinujących (i środków do ich sporządzania) oraz cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowej wykonanym w odwiercie (A) położonym na terenie północnej Polski. Przeanalizowano możliwości zastosowania nowoczesnych technik i technologii w celu umożliwienia powtórnego wykorzystania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu do sporządzania płynów szczelinujących w kolejnych zabiegach, a następnie przedstawiono warianty rozwiązań technologicznych.

Analizy fizyko-chemiczne obejmujące m.in. oznaczenie: zawartości substancji rozpuszczonych (w tym chlorków), substancji organicznych (wskaźniki ChZT_(Cr), BZT₅, OWO), substancji ropopochodnych (TPH), węglowodorów aromatycznych (BTEX, WWA), fenoli, środków powierzchniowo czynnych (SPCz), metali ciężkich itp., w połączeniu z przeprowadzonymi analizami toksykologicznymi z wykorzystaniem testów nowej generacji (Microtox, MARA, Daphtokit F magna, Thamnotokit F, Phytotoxkit) w pełni umożliwiają ocenę potencjalnego wpływu na środowisko zarówno płynów szczelinujących i ich poszczególnych składników, jak również cieczy pozabiegowych po hydraulicznym szczelinowaniu.

Zastosowane mikrobiotesty ze względu na: brak konieczności prowadzenia hodowli organizmów, łatwość użycia, krótki okres inkubacji stosowanych organizmów (reprezentujących różne poziomy w łańcuchu troficznym) oraz wysoki poziom standaryzacji i stosunkowo niskie koszty stosowania, mogą być wykorzystywane w znacznie większym zakresie niż konwencjonalne biotesty. Z tego względu testy te zostały zaproponowane do zastosowania w ramach systemu oceny toksyczności i monitoringu środowiska wodnego. Zapewniają one łatwe i szybkie uzyskiwanie danych o toksycznych własnościach badanych próbek. Uwagę należy zwrócić przede wszystkim na innowacyjny test oceny ryzyka środowiskowego MARA wykorzystujący jako bioindykatory dziesięć organizmów prokariotycznych (bakterie o różnej przynależności taksonomicznej) i jeden eukariotyczny (drożdże).

Analiza toksykologiczna głównych składników wykorzystywanych do sporządzania płynów szczelinujących wykazała, że polimery w stężeniach stosowanych do sporządzania płynów nie wykazują toksycznego wpływu na organizmy żywe wykorzystywane w testach toksykologicznych (brak możliwości wyznaczenia EC_{50}). Natomiast środki sieciujące, środki redukujące opory przepływu oraz środki służące do łamania struktury polimeru charakteryzują się wysoką toksycznością.

Analiza cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (4 próbki cieczy pozabiegowej pobrane w trakcie wywoływania odwiertu) wskazuje, że zawartość substancji rozpuszczonych (w szczególności chlorków od 10 500 do 39 800 mg/dm^3) wzrasta wraz ze wzrostem objętości wydobytej wody. Odnotowano także wzrost zapotrzebowania na tlen ($ChZT_{(Cr)}$ z 5000 do 8000 mg/dm^3 , BZT_5 z 400 do 800 mg/dm^3 , TPH z 85 do 185 mg/dm^3). Przeprowadzona analiza toksykologiczna wykazała, że wraz ze wzrostem zawartości zanieczyszczeń wzrastały własności toksyczne wydobytej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu. Wszystkie próbki cieczy pozabiegowej analizowane pod kątem określenia toksyczności zostały zaklasyfikowane do grupy substancji o niskiej toksyczności.

Ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu odbierana w trakcie wywoływania odwiertu (A) zawiera w swym składzie resztkowe pozostałości polimeru, które należy usunąć zarówno przed zastosowaniem metod wstępnego oczyszczania, jak i przed ewentualnym bezpośrednim wykorzystaniem do sporządzania kolejnych partii płynu zabiegowego. Do usunięcia pozostałości polimeru z cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu zaleca się zastosowanie metod biologicznych wykorzystujących biopreparaty komercyjne (np. Frac-Bac i Gum-Bac), odpowiednio dobrane w zależności od rodzaju polimeru i innych parametrów wody. Drugim wariantem procesu usuwania pozostałości polimeru są metody chemiczne oparte na głębokim utlenianiu z zastosowaniem silnych utleniaczy (perhydrołu, podchlorynu sodu i innych).

Wstępne oczyszczanie cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu, jak wykazały przeprowadzone badania laboratoryjne, może być realizowane metodą koagulacji (zastosowanie nowoczesnych koagulantów – chlorków poliglinu PAX-16) połączonej z flokulacją (efektywny środek flokulujący Stabpol-K), po której następuje oddzielenie osadów pokoagulacyjnych na drodze sedymentacji i filtracji.

W przypadku cieczy pozabiegowej o niskim zasoleniu (spełniającej wymogi technologiczne określone w projekcie sporządzania płynu szczelinującego) możliwe jest jej powtórne wykorzystanie do sporządzenia płynu do zabiegu hydraulicznego szczelinowania. Przygotowanie takiej wody sprowadza się jedynie do usunięcia resztkowych pozostałości polimeru oraz przeprowadzenia wstępnego oczyszczania metodami klasycznymi. Na ogół zasolenie na poziomie 30 g/dm^3 przyjmuje się jako wartość graniczną, umożliwiającą sporządzanie płynów szczelinujących (w przypadku wykorzystania polimerów nietolerujących wysokiej zawartości soli dopuszczalna wartość zasolenia może kształtować się na niższym poziomie).

Wzrost zasolenia kolejnych partii odbieranej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu zmusza do zastosowania metod odsalania w celu uzyskania wody do powtórnego wykorzystania. Zgodnie z wymogami technologicznymi procesów odsalania (metodami membranowymi i termicznymi), w celu zagwarantowania wysokiej efektywności i bezawaryjności pracy instalacji należy przeprowadzić doczyszczanie cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu. Doczyszczanie można zrealizować stosując metody biologiczne oraz metody adsorpcyjne z wykorzystaniem węgla aktywnych.

Wstępnie oczyszczona ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu może zostać poddana membranowym procesom odsalania/zatężania. Niskie zawartości soli w cieczy pozabiegowej (zasolenie na poziomie mniejszym niż 10 g/dm^3) umożliwiają zastosowanie oczyszczania metodą elektrodializy, która pozwala na częściowe odzyskanie czystej wody i zatężonej solanki. Badania laboratoryjne prowadzone na próbce nr I pobranej w początkowej fazie odbioru po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) pozwoliły na określenie wskaźników prowadzenia procesu odsalania elektrodialitycznego.

Następnym etapem odsalania/zatężania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu o wyższym stopniu zasolenia (na poziomie $20\text{--}50 \text{ g/dm}^3$) jest technika odwróconej osmozy (RO). Przed przystąpieniem do odsalania cieczy metodą odwróconej osmozy należy, w przypadku wysokiej zawartości jonów wapnia i magnezu oraz krzemionki, zastosować metody maskowania tych składników (dozowanie antyskalantów) w celu zahamowania niekorzystnych zjawisk zachodzących na membranie. Badania procesu przeprowadzono na wstępnie oczyszczonej próbce nr IV cieczy z wypływu zwrotnego po hydraulicznym szczelinowaniu o zawartości chlorków na poziomie 40 g/dm^3 . Określono

optymalne warunki prowadzenia procesu na instalacji dwustopniowej (7 modułów) na wytypowanych membranach (producent – Toray).

Kolejnym etapem odsalania zatężonych wód solankowych pozostałych po procesie RO oraz cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu o dużym zasoleniu jest zastosowanie metod termicznych (MED, MSF, VC). Jest to końcowy etap odsalania, w którym oprócz oczyszczonej wody uzyskuje się sól krystaliczną (chlorek sodu), ług pokryształizacyjny oraz niewielkie ilości kamienia kotłowego.

Przeprowadzone badania laboratoryjne na zatężonych solankach po procesie odwróconej osmozy wykazały, że uzyskana oczyszczona woda spełnia wymagania konieczne zarówno do powtórnego użycia przy sporządzaniu płynów szczelinujących, jak również do odprowadzenia do wód powierzchniowych i ziemi. Sól (chlorek sodu) uzyskana w wyniku krystalizacji jest pełnowartościowym produktem do zastosowań przemysłowych – spełnia normę PN-86/C-84081/02 oraz wymagania GIS dotyczące zawartości pierwiastków śladowych (Pb, Cd, Hg, As, Zn, Cu). Drugim końcowym produktem jest ług pokryształizacyjny (zawierający głównie chlorki wapnia, magnezu, potasu i sodu), który może stanowić półprodukt do dalszej przeróbki, a przede wszystkim nadaje się do wykorzystania jako solanka do zimowego utrzymania dróg.

Dzięki postępowi technicznemu oraz zaproponowanym sposobom zagospodarowania wód z wypływu zwrotnego można w znacznym stopniu ograniczać niekorzystny wpływ przemysłu naftowego na środowisko naturalne. Należy jednak mieć pełną świadomość zagrożeń mogących pojawić się na poszczególnych etapach poszukiwania, udostępniania i eksploatacji gazu z formacji łupkowych.

Obecnie trwają prace poszukiwawcze złóż gazu łupkowego. Koncesjodawcy analizują wyniki badań, aby udokumentować zasoby. Jest to dobry czas na podjęcie prac badawczych, kluczowych w kontekście bezpiecznej dla środowiska eksploatacji gazu z formacji łupkowych.

Abstract

Hydraulic fracturing, done in *shale* formations, results in significant amounts of liquid wastes, much more than in the case of conventional drilling. The wastes ought to be managed in a rational way. The most favorable solution is the re-use of flowback water in order to develop liquids for consecutive stages of the fracturing. It requires preliminary treatment and subsequent desalination methods with the application of technologies which should provide economic efficiency and environmental protection. Thus, wastes obtained in hydraulic fracturing are reduced.

Based on an analysis of physicochemical and toxicological research, the characteristics of fracturing fluids (and the means for their preparation) and flowback fluid after hydraulic fracturing of shale formation performed in well (A) located in the northern Poland, was presented. We analyzed the possibility of applying modern techniques and technologies in order to allow the re-use of flowback liquid after hydraulic fracturing to prepare fracturing fluids in subsequent treatments was analyzed, and next the variations of technological solutions were presented.

Physico-chemical analyses including: determination of total dissolved substances (including chlorides), organic substances (COD, BOD₅ and TOC indicators), total petroleum hydrocarbons (TPH), aromatic hydrocarbons (BTEX, PAH), phenols, surfactants, heavy metals etc., together with toxicological analyses, (performed with the use of new generation tests – Microtox®, MARA, Daphtoxkit F magna, Thamnotoxkit F, Phytotoxkit), enable total estimation of the potential influence of drilling liquids, their individual components and flowback liquids on the natural environment.

Due to simplicity of use the new generation of microbiological tests, can be applicable in a much bigger area than conventional tests. Firstly, there is no need to grow microorganisms, secondly, an incubation period of the test organisms, representing various levels in a trophic chain, is short. Moreover, the tests have a high level of standardization and

relatively low costs of application. Taking these facts into consideration, the tests were used for toxicity estimation and water environment monitoring. They enabled fast and simple obtaining of data on toxic properties of the tested samples. The most significant and innovative is the MARA (Microbial Assay of Risk Assessment) test, which is used for environmental risk estimation. As bioindicators, 10 procaryotic organisms (bacterial species belonging to different taxonomic units) and one eucaryotic organism (yeast) were applied in this test.

Toxicological analysis of the main components applied in fracturing fluids development, has shown, that polymers in concentrations used in the preparation of the fluids, do not have any toxic influence on living organisms used in toxicological tests (lack of possibility to determine EC_{50}). However, high toxicity has been found in individual components of fluids: crosslinked substances, substances reducing flow resistance and polymer breakers.

The flowback liquid analysis, done after hydraulic fracturing of hole (A) (4 liquid samples taken during flowback), shows that dissolved substances content grows with the increase of the excavated water volume (particularly chlorides from 10 500 to 39 800 mg/dm^3). The oxygen demand also increases: COD from 5 000 to 8 000 $mg O_2/dm^3$, BOD_5 from 400 to 800 $mg O_2/dm^3$ and TPH from 85 to 185 mg/dm^3 . During the toxicological analyses it was observed that with the growth of pollutants contents, toxic properties of the obtained flowback water also increased – all samples were classified as low toxic.

The samples of flowback liquid taken after hydraulic fracturing of well (A), include residual remains of the polymer, which should be removed before both the preliminary treatment and potential direct application to the development of the next fracturing fluids. In order to remove the polymer remains, biological methods using commercial biopreparations (e.g. Frac-Bac i Gum-Bac), selected according to polymer type and other water parameters, should be applied. Other options of the polymer removal are chemical methods based on deep oxidation with severe oxidizers (perhydrol, sodium hypochlorite etc.).

The preliminary treatment of the flowback water, as was proven in laboratory tests, can be done with coagulation (advanced coagulants polialuminium chloride PAX-16) followed by flocculation (Stabpol-K an active flocculant), and next, post-coagulation sediments separation and filtration.

In the case of low salinity of the after-treatment fluid, its re-usage in fracturing fluid development is possible (according to technical requirements of fluid). Preparation of such water needs only the removal of polymer remains and preliminary treatment done with classical methods. Generally, a TDS level of 30 g/dm^3 is determined as border value, which enables the development of fracturing fluids. For polymers with no tolerance to a high salt content of, an acceptable value of salt content can be at a lower level.

Increase in salinity of the following samples of the flowback water, causes the necessity to use desalination methods in order to obtain water, which could be re-used. To guarantee high effectiveness and proper operation of the installation, there are technological requirements for the desalination process (membrane and thermal methods) resulting in the necessity for deeper water treatment. This is possible with biological methods and adsorption techniques with the use of active carbon.

The initially treated liquid after hydraulic fracturing can undergo membrane processes of desalination/concentration. Low contents of salt in the fluid ($<10 \text{ g/dm}^3$) enable treatment with the electro dialysis (ED) technique, which leads to partial obtaining of pure water and concentrated brine. Laboratory research done on Sample 1 taken in an initial phase of flowback after hydraulic fracturing of the hole (A), led to determination of the electro dialytic process of desalination factors.

The following step of the desalination/concentration of water with a higher degree of salinity ($20 - 50 \text{ g/dm}^3$) is reversed osmosis (RO). In the case of high contents of calcium and magnesium ions and silica, methods of their masking (antiscalant dosing) should be applied earlier, in order to inhibit disadvantageous processes in the membrane. The research of the process was done on the pre-treated water (Sample 4) from the flowback after hydraulic fracturing (chloride contents of 40 g/dm^3). Optimum conditions of the process leading to a 2-step installation (7 modules) of a chosen membrane (produced by Toray) have been determined.

The next step of desalting of both: concentrated mineralized water (left after RO) and the flowback water after hydraulic fracturing, are thermal methods (MED, MSF, VC). It is the final phase of desalting, in which the purified water, crystal salt (sodium chloride), post-crystallisation liquor and slight amounts of boiler scale are obtained.

Laboratory tests carried out on concentrated brines after the reverse osmosis process have shown, that the resulting purified water meets the requirements necessary, for both the re-use in preparing the fracturing fluids as well as for removal of surface and ground water. Salt (sodium chloride) obtained by the crystallization is a complete product for industrial use – it meets the standard PN-86 / C-84081/02 and GIS requirements for the content of trace elements (Pb, Cd, Hg, As, Zn, Cu). The second end product is post-crystallisation liquor (comprising mainly chlorides of calcium, magnesium, potassium and sodium), which may be an intermediate product for further processing, and especially suitable for use as a brine for winter road-maintenance.

Due to technological progress and the above suggested ways of flowback water management, the harmful influence of the oil industry on the environment can be significantly

reduced. However, possible dangers of consecutive phases of exploration, opening and exploitation of shell gas must be taken into consideration.

Nowadays, shell gas exploration are being carried out. Concessioners are analyzing research results to prove disposable resources. This is the proper time to perform tests which are crucial for shell gas exploitation that could be safe for the natural environment.

Wprowadzenie

Analiza zagrożeń środowiskowych dowodzi, że wpływ pozyskiwania gazu z formacji łupkowych na środowisko jest znacznie większy niż w przypadku pozyskiwania gazu ze złóż konwencjonalnych.

Podstawowym problemem ekologicznym jest konieczność dostarczenia dużych ilości wody wykorzystywanych podczas hydraulicznego szczelinowania. Ponadto zabiegi hydraulicznego szczelinowania wykonywane w formacjach łupkowych, ze względu na dużo większą skalę, generują znaczne ilości ciekłych odpadów, które należy w racjonalny sposób zagospodarować. Optymalnym rozwiązaniem tego problemu jest powtórne wykorzystanie cieczy pozabiegowej do sporządzania płynów w kolejnych zabiegach hydraulicznego szczelinowania.

Stosowanie do wytwarzania płynu szczelinującego różnych środków chemicznych stwarza dodatkowe problemy związane z możliwością skażenia środowiska. W gotowym płynie szczelinującym stężenia przynajmniej części składników pozostają na niskim poziomie i przeważnie nie powodują wzrostu toksyczności. Jednakże czyste środki chemiczne stanowią już bardzo poważne zagrożenie, a konieczność przetransportowania i magazynowania znacznych ilości chemikaliów potrzebnych do sporządzenia dużych objętości płynów zabiegowych powoduje poważny wzrost zagrożenia.

Po przeprowadzeniu zabiegu hydraulicznego szczelinowania następuje odzyskiwanie cieczy pozabiegowej, która może posiadać bardzo zróżnicowany skład w zależności od warunków hydrogeologicznych panujących w złożu, charakterystyki płynu szczelinującego oraz parametrów przeprowadzonego zabiegu. Głównymi grupami zanieczyszczeń cieczy pozabiegowej są: rozpuszczone substancje nieorganiczne (głównie chlorek sodu oraz inne sole rozpuszczalne), substancje ropopochodne pochodzące ze złoża, substancje organiczne (polimery, środki powierzchniowo czynne itp.) oraz biocydy i inne środki stosowane do

sporządzenia płynu szczelinującego. Ilości substancji rozpuszczonych (głównie chlorków) mogą wahać się od kilku tysięcy do około 200 000 mg/dm³ odpadu (najczęściej około 40 000–60 000 mg/dm³). Biorąc pod uwagę duże ilości odzyskiwanej wody z wypływu zwrotnego około 10 000 do 20 000 m³ z jednego otworu poziomego oraz ilość koniecznych do przeprowadzenia zabiegów szczelinowania, należy stwierdzić, że przemysł staje przed poważnym problemem zagospodarowania dużych ilości odpadów.

Ze względu na prawdopodobne trudności z pozyskaniem wystarczających ilości wody do sporządzania płynów do hydraulicznego szczelinowania oraz z powodu uzyskiwania znacznych objętości cieczy pozabiegowej konieczne będzie wyznaczenie dwóch kierunków jej zagospodarowania. Pierwszym będzie zastosowanie takich rozwiązań wstępnego oczyszczania, które pozwolą na uzyskanie (z cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu) wody możliwej do powtórnego wykorzystania w celu sporządzania kolejnych partii płynów szczelinujących. Minimalne parametry jakościowe takiej wody muszą zostać ściśle określone w stosunku do wymagań technologicznych (głównie zasolenia oraz zawartości zawiesin, żelaza i innych substancji), jakie należy spełnić, chcąc przygotować dany rodzaj płynu szczelinującego. Drugim kierunkiem będzie opracowanie metod głębokiego oczyszczania i odsalania, co pozwoli na uzyskanie wody o czystości pozwalającej na jej zrzut do wód i ziemi lub zastosowanie jako wody technologicznej (w tym także do powtórnego wykorzystania).

Zagospodarowanie cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu, niezależnie od wybranego kierunku, będzie wymagało zastosowania różnorodnych metod – począwszy od prostych, konwencjonalnych metod fizycznych i chemicznych (utlenianie, flotacja, koagulacja, flokulacja, sedymentacja, filtracja), poprzez usuwanie zanieczyszczeń z zastosowaniem metod mikrobiologicznego oczyszczania oraz technik adsorpcyjnych (sorpcja na węglu aktywnym i innych adsorbentach), aż po techniki membranowe (ultra- i nanofiltracja, elektrodializa, odwrócona osmoza) i termiczne (różne rodzaje wyparek).

Szeroki wybór procesów oraz zmienność rodzajów i stężeń poszczególnych grup zanieczyszczeń obecnych w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu wymagają dysponowania odpowiednimi narzędziami analitycznymi. Narzędzia te umożliwią określenie składu cieczy pozabiegowych, monitorowanie zmian wytypowanych wskaźników w trakcie prowadzonych procesów, a także określenie zagrożeń dla środowiska stwarzanych na poszczególnych etapach zagospodarowania (zastosowanie szerokiej gamy testów toksykologicznych pozwoli określić rzeczywistą toksyczność i zagrożenia dla środowiska).

Spełnienie tych wszystkich wymogów umożliwi zminimalizowanie niekorzystnych skutków eksploatacji gazu z formacji łupkowych dla środowiska naturalnego i ludzi zamieszkujących tereny sąsiadujące z obszarem kopalnianym.

W niniejszej monografii, na podstawie przeprowadzanych badań, przedstawiono nowe podejście do określania własności toksycznych poszczególnych środków chemicznych wykorzystywanych do sporządzania płynów szczelinujących, gotowych płynów zabiegowych stosowanych podczas hydraulicznego szczelinowania formacji łupkowych oraz uzyskiwanych cieczy pozabiegowych po hydraulicznym szczelinowaniu. Nowe podejście polega na wykonaniu analiz toksykologicznych z zastosowaniem nowoczesnych testów bezpośredniego kontaktu (Microtox, MARA, Daphtoxkit F magna, Thamnotoxkit F, Phytotoxikit) do określania rzeczywistego wpływu badanych próbek na organizmy żywe.

Analizy fizyko-chemiczne w połączeniu z przeprowadzonymi testami toksykologicznymi z wykorzystaniem testów nowej generacji w pełni pozwalają ocenić potencjalny wpływ na środowisko zarówno płynów szczelinujących, jak i cieczy pozabiegowych uzyskanych po procesie hydraulicznego szczelinowania formacji łupkowych. Uzyskane dane są ponadto bardzo istotne przy wyborze sposobu zagospodarowania cieczy pozabiegowych.

Badania prowadzono na przykładzie płynów stosowanych do zabiegów hydraulicznego szczelinowania oraz cieczy pozabiegowej pozyskanej po prowadzonym zabiegu hydraulicznego szczelinowania formacji łupkowej odwiertu (A) położonego na terenie północnej Polski.

Na podstawie przeprowadzonych badań w niniejszej monografii przedstawiono wybrane rozwiązania technologiczne możliwe do zastosowania w procesach wstępnego oczyszczania (degradacja resztkowych zawartości polimeru, koagulacja z flokulacją, sedymentacja i filtracja osadów pokoagulacyjnych). W przypadku niskiego zasolenia cieczy pozabiegowej wstępne oczyszczenie pozwoli na jej powtórne wykorzystanie do sporządzania płynów szczelinujących bez konieczności stosowania kosztownych procesów odsalania.

Na przykładzie próbki nr IV cieczy pozabiegowej po szczelinowaniu odwiertu (A), która charakteryzowała się wysokim zasoleniem na poziomie $40 \text{ g Cl}^-/\text{dm}^3$, przedstawiono badania nad procesami doczyszczania (metody biologiczne i adsorpcyjne) oraz odsalania. W warunkach laboratoryjnych przetestowane zostały procesy membranowego odzysku/zatężenia: elektrodializa i odwrócona osmoza. Przeprowadzono także badania procesów termicznego odzysku wody i krystalizacji soli. Wyniki badań posłużyły do określenia możliwości zagospodarowania oczyszczonej wody (głównie do powtórnego wykorzystania do sporządzania płynów szczelinujących), jak i uzyskanych odpadów pokryształizacyjnych: soli (NaCl) i ługu pokryształizacyjnego.

Zagadnienia poruszone w niniejszej monografii mają na celu troskę o środowisko, która przejawia się w dążeniu do prawidłowego i zgodnego z obowiązującymi normami środowiskowymi zagospodarowania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu w celu pozyskania gazu z formacji łupkowych.

Obecnie trwają prace poszukiwawcze, a koncesjodawcy analizują wyniki badań, aby udokumentować zasoby. Jest to dobry czas na podjęcie prac badawczych, kluczowych w kontekście bezpiecznej dla środowiska eksploatacji gazu z formacji łupkowych.

1. Przegląd literatury

Prowadzone oraz planowane na obszarze Polski poszukiwania i udostępnianie niekonwencjonalnych akumulacji gazu ziemnego, zawartego głównie w czarnych łupkach ilasto-mułowcowych syluru i ordowiku oraz uwięzionego w piaskowcach czerwonego spągowca, realizowane są przede wszystkim otworami horyzontalnymi w celu umożliwienia uzyskania na dużej powierzchni złoża sieci sztucznych szczelin wytworzonych w wyniku hydraulicznego szczelinowania. Realizacja takiej inwestycji wymaga zastosowania na poszczególnych jej etapach nowoczesnych technik i technologii, oraz wykorzystania odpowiednio dobranych systemów płuczek wiertniczych i cieczy do hydraulicznego szczelinowania.

Przedsięwzięcie to może wywierać szkodliwy wpływ na wszystkie elementy środowiska, gdyż generuje szereg zagrożeń: degradację gleb na terenie zajętym pod wiertnię, lokalne zanieczyszczenie powierzchni ziemi i gruntów oraz wód powierzchniowych paliwami, olejami, środkami myjącymi, a także materiałami chemicznymi służącymi do sporządzania płuczek wiertniczych i płynów szczelinujących. Ponadto realizacja prac wiertniczych oraz udostępnienie złoża powoduje powstawanie odpadów wiertniczych oraz dużej ilości odpadów po zabiegach hydraulicznego szczelinowania, przyczynia się do nadmiernych poborów wody z ujęć lokalnych, emisji hałasu z urządzeń wiertniczych oraz emisji zanieczyszczeń do atmosfery.

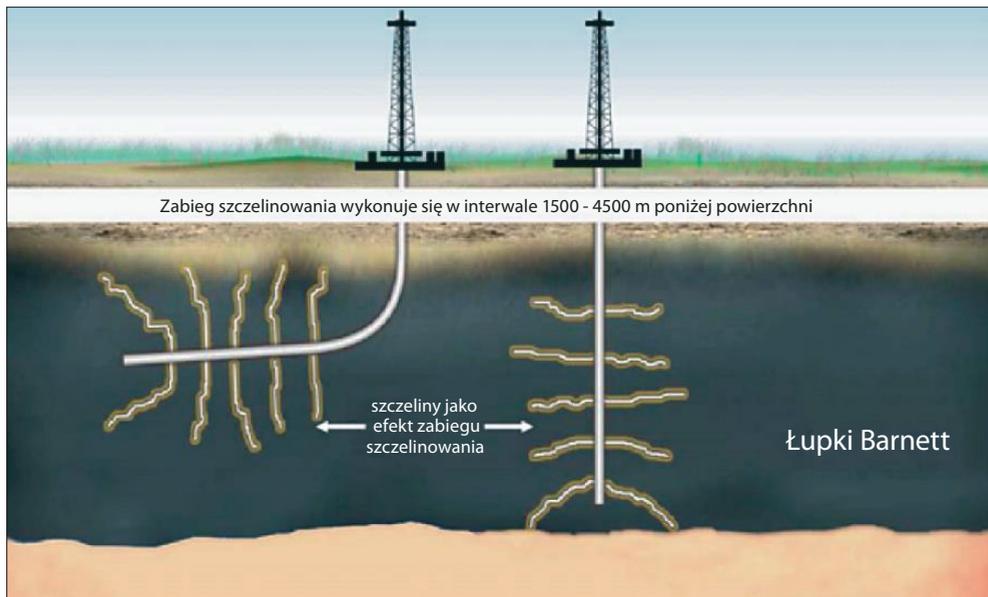
Dzięki postępowi technicznemu udaje się ograniczać niekorzystny wpływ przemysłu naftowego na środowisko naturalne, jednakże należy mieć pełną świadomość możliwych zagrożeń stwarzanych na poszczególnych etapach pozyskiwania gazu z formacji łupkowych.

1.1. Aspekty środowiskowe zabiegu hydraulicznego szczelinowania

Zabiegi hydraulicznego szczelinowania w przypadku złóż niekonwencjonalnych (*tight* i *shale*) to w pełni kontrolowany proces polegający na wtłoczeniu do złoża cieczy techno-

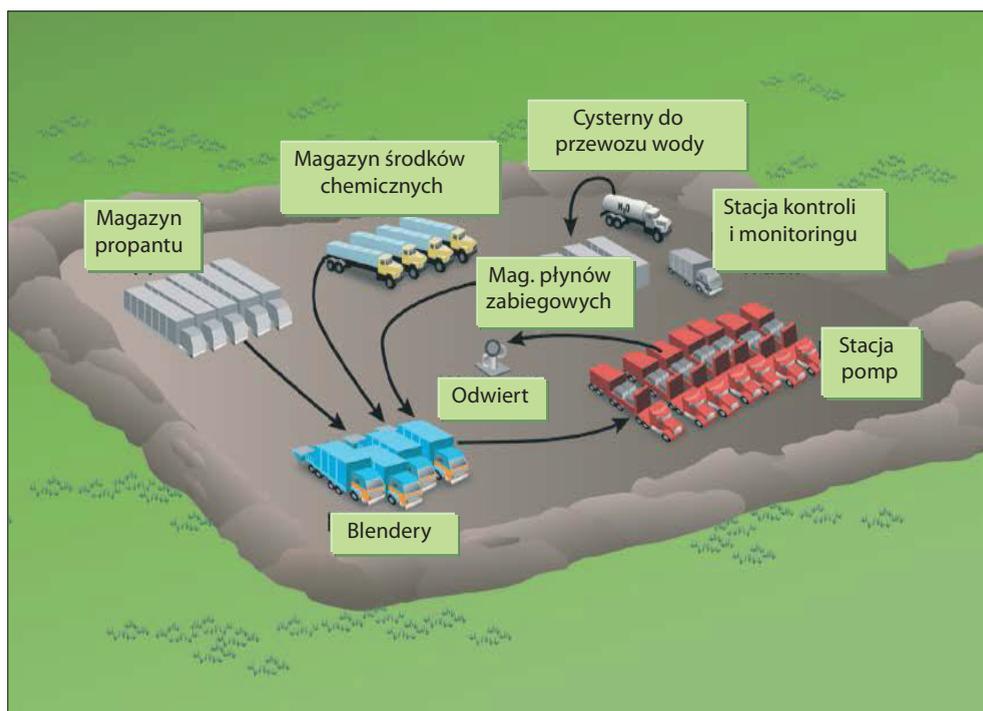
logicznej (głównie wody z chemicznymi dodatkami) z wysoką wydajnością (6–20 m³/min) i pod wysokim ciśnieniem (do 100 MPa) powodującym pęknięcie skał budujących złoża i powstanie szczeliny (siatki pęknięć). Dalsze zatłaczanie cieczy powoduje propagację tej szczeliny do rozmiarów określonych w projekcie technologicznym. Po otwarciu szczeliny do cieczy technologicznej dodawany jest materiał podsadzkowy (proppant – piasek o odpowiedniej granulacji i wytrzymałości mechanicznej), który wciska się w wytworzone szczeliny i uniemożliwia ich zamknięcie, tworząc jednocześnie drogi dla gazu dopływającego do otworu wydobywczego (rys. 1.1).

Udostępnianie złoża typu *tight* i *shale* odbywa się otworami pionowymi i poziomymi. Otwór poziomy pozwala na bardziej efektywną eksploatację zasobów niż otwór pionowy – np. 8 otworów poziomych rozchodzących się z jednej lokalizacji umożliwia dostęp do złoża, które w klasycznej eksploatacji wymagałoby odwiercenia 16 otworów pionowych. W celu poszerzenia zakresu eksploatacji złóż dąży się do wydłużenia otworów poziomych nawet do 2 km i przeprowadzenia wieloetapowego zabiegu hydraulicznego szczelinowania, co przekłada się na minimalizowanie wpływu środowiskowego przy jednoczesnym utrzymaniu wysokiego poziomu wydajności. Zabieg hydraulicznego szczelinowania umożliwia osiągnięcie efektu propagacji szczelin w złożu na odległość od 100 do 200 m.



Rys. 1.1. Schemat hydraulicznego szczelinowania w złożu łupkowym [1]

W otworach poziomych udostępniających złożę typu *tight* wykonuje się około 8 zabiegów hydraulicznego szczelinowania, zużywając na jeden zabieg około 800 m³ płynu szczelinującego i 200 ton podsadzki. Natomiast w złożach *shale* w otworach poziomych zakłada się konieczność wykonania 10 zabiegów hydraulicznego szczelinowania na każdym otworze, co wymaga zużycia około 20 000 m³ płynu szczelinującego i 4 000 ton materiału podsadzkowego [1–6].



Rys. 1.2. Schemat przygotowania i prowadzenia zabiegu hydraulicznego szczelinowania [7]

Do wykonania zabiegów hydraulicznego szczelinowania należy zgromadzić odpowiednią ilość wody (w zbiornikach) oraz sprzętu zabiegowego (rys. 1.2). Aby utrzymać wymagane parametry technologiczne zabiegu, należy wykorzystać ok. 10 agregatów pompowych o mocy 2 250 KM każdy. Do przeprowadzenia zabiegu należy użyć blendera/blenderów (jednostek do sporządzania płynów i podawania ich do agregatów pompowych w trakcie zabiegu), manifoldu i samochodu technologicznego (do rejestracji i kontroli zabiegu).

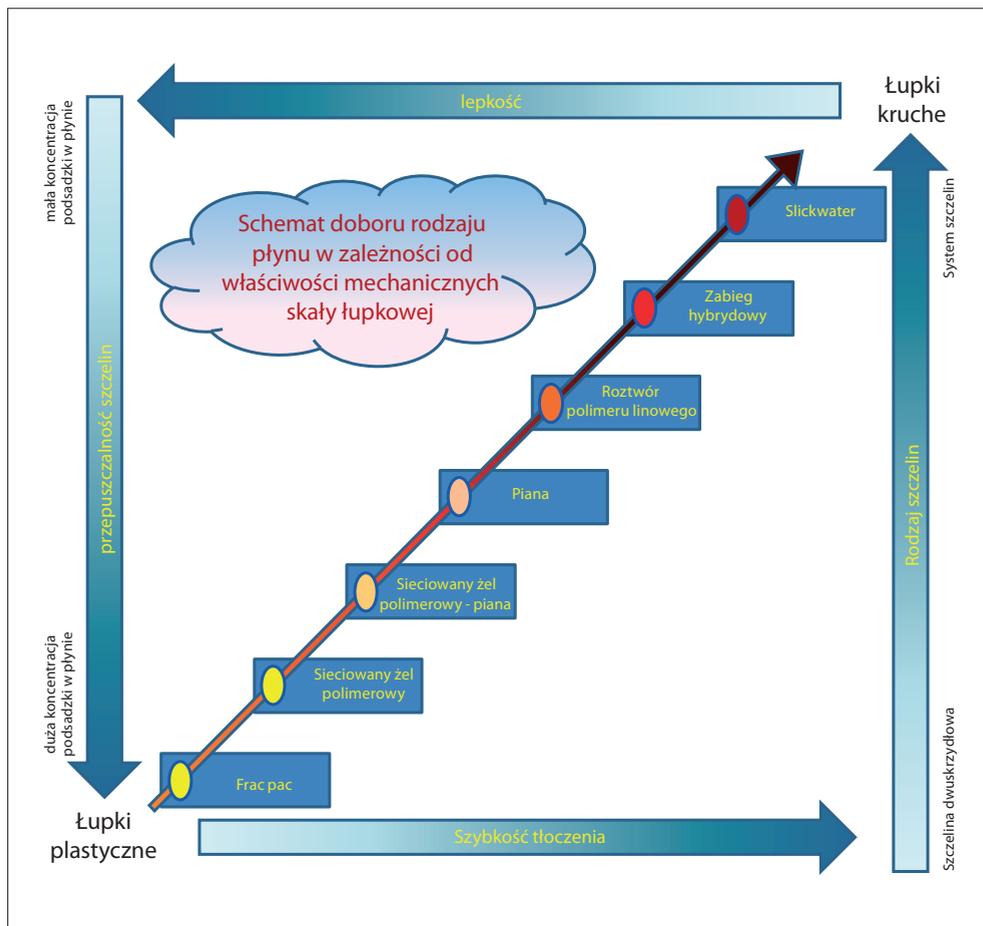
Często zabiegiem poprzedzającym hydrauliczne szczelinowanie jest kwasowanie prowadzone w celu oczyszczenia strefy przyodwiertowej z zanieczyszczeń mechanicznych, resztek płuczki wiertniczej, cementu lub przywrócenia początkowej przepuszczalności strefy przyodwiertowej. W pierwszym etapie wtłacza się z niewielkim wydatkiem (poniżej ciśnienia szczelinowania) kilkanaście metrów sześciennych płynu kwasującego, po czym przystępuje się do wykonania zabiegu szczelinowania hydraulicznego.

Do zabiegu kwasowania stosuje się 15-proc. kwas solny z dodatkiem 0,2% środków powierzchniowo czynnych oraz 0,3% inhibitora korozji. Do wykonania zabiegu na jednym odwiercie potrzeba około 10 m³ płynu kwasującego. Przewidywana ilość odzyskanego odpadu po kwasowaniu wynosi około 30–50% wyjściowej objętości płynu zabiegowego. Odpad po kwasowaniu dzięki częściowemu podwyższeniu pH nie wykazuje tak wysokich własności agresywnych jak płyn kwasujący, jednakże nadal pozostaje niebezpieczny dla środowiska (odczyn silnie kwaśny). Ponadto odpady zawierają znaczne ilości substancji rozpuszczonych, żelaza i manganu, substancji o właściwościach redukujących oraz niewielkie ilości SPCz, substancji ropopochodnych i metali ciężkich. Odpad po kwasowaniu powinien zostać zgromadzony w osobnych zbiornikach i poddany procesowi oczyszczenia:

- neutralizacja odczynu poprzez zastosowanie mleka wapiennego (podwyższenie pH do wartości 6,5–9,0),
- obniżenie zawartości substancji redukujących przez napowietrzanie lub chemiczne utlenianie, usunięcie zawiesin i zanieczyszczeń mechanicznych (koagulacja z flokulacją, sedymentacja, filtracja osadów),
- przeprowadzenie jonów metali ciężkich w związki trudno rozpuszczalne.

Na etapie udostępniania złoża i przeprowadzania zabiegu hydraulicznego szczelinowania (koniecznego przy badaniu i udostępnianiu złoża w strukturach łupkowych, a stosowanego opcjonalnie na złożach w innych formacjach, np. piaskowcach, wapieniach) zużywa się znaczne ilości wody i materiału podsadzkowego (piasku lub granulatu ceramicznego), a także pewne ilości środków chemicznych stanowiących dodatek do cieczy szczelinującej. Składy cieczy technologicznych stosowanych przy wykonywaniu zabiegów hydraulicznego szczelinowania zależą od formacji geologicznej złoża oraz od rodzaju otworu (pionowy, poziomy).

Każda skała łupkowa jest niepowtarzalna ze względu na jej położenie geologiczne, litologię i mechanizm produkcji węglowodorów. Wybór rodzaju płynu szczelinującego jest jednym z ważniejszych punktów w procesie udostępniania formacji łupkowych (rys. 1.3).



Rys. 1.3. Schemat prezentujący związek pomiędzy właściwościami mechanicznymi skały złożowej a rodzajem płynu szczelinującego [8]

Często stosowanym w formacjach łupkowych typem płynu szczelinującego jest tzw. *slickwater*, który charakteryzuje się wykorzystaniem dużych ilości wody z niewielkim dodatkiem środków chemicznych (w tym polimeru 0,6–1,2 kg/m³). Zabieg hydraulicznego szczelinowania płynami tego typu pozwala na:

- zwiększenie filtracji płynu (dzięki niskiej lepkości) do małych szczelin obecnych w złożu (w strukturze złoża łupkowego mogą znajdować się

tysiące szczelin i rozwarstwień), dzięki czemu następuje powiększenie kanałów przepływu gazu,

- uzyskanie dużej powierzchni kontaktu przy małej przepuszczalności macierzy skalnej dzięki użyciu dużych ilości wody (struktura złóż łupkowych powoduje zatrzymywanie dużej ilości płynu w szczelinach),
- uzyskanie bardziej złożonej geometrii szczelin dzięki niskiej lepkości i dużej szybkości tłoczenia,
- zredukowanie wysokości szczelin – ważne szczególnie w przypadku zagrożenia przebiciem się do wody podścielającej,
- ponowne zastosowanie części płynu z wypływu zwrotnego do sporządzenia kolejnej partii płynu szczelinującego.

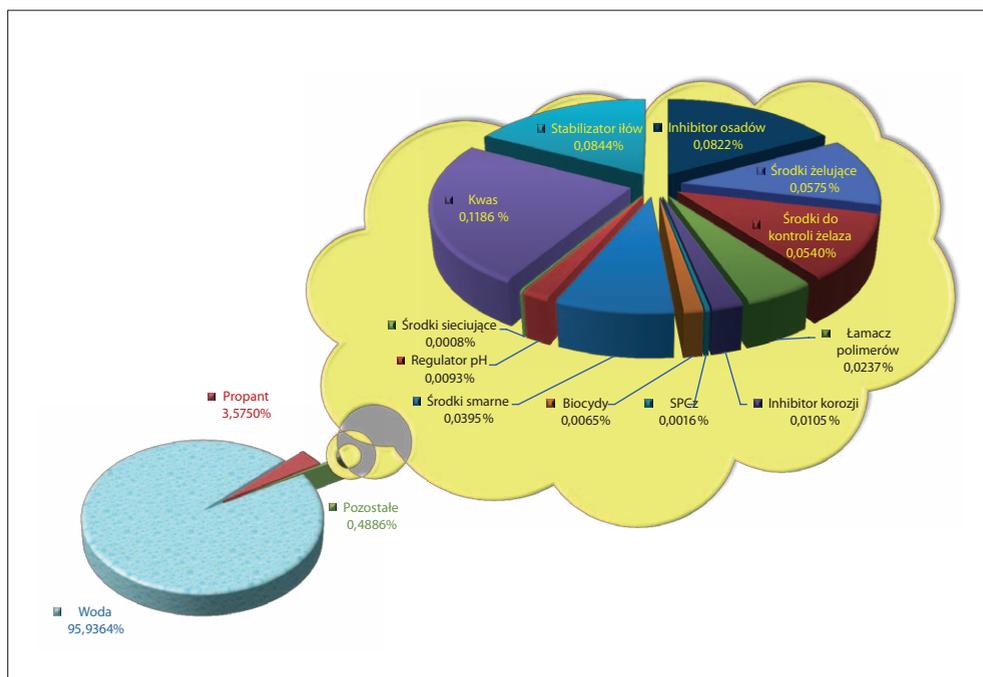
Płyny szczelinujące typu *slickwater* posiadają również pewne niedogodności:

- słabe własności nośnikowe (koncentracja podsadzki wynosi zwykle od 240 do 360 kg/m³) powodujące trudności z odpowiednim pokryciem szczelin podsadzką – w łupkach kruchych mają mniejsze znaczenie,
- konieczność stosowania bardzo dużych ilości wody,
- mniejsze rozwarstości szczelin ograniczające efektywność dopływu gazu.

Podczas opracowywania składu płynu szczelinującego i wyboru dodatków należy brać pod uwagę następujące czynniki:

- wydajność i ciśnienia podczas tłoczenia płynu,
- procentową zawartość ilów w skale złożowej,
- możliwość tworzenia się cząstek zarówno krzemianowych, jak i organicznych,
- rozpuszczalność skały w kwasie,
- aktywność mikrobiologiczną,
- możliwość tworzenia się osadów nieorganicznych,
- problemy z odbiorem zatłoczonego płynu.

Płyn do zabiegu hydraulicznego szczelinowania składa się z wody (90,5–95,9%), polimeru i innych dodatków chemicznych w ilości od 0,4% do 0,5% (substancje sieciujące, inhibitory korozji, stabilizator ilów, środki powierzchniowo czynne, łamacz polimeru, biocydy) oraz podsadzki (piasek o odpowiedniej granulacji – 3,6–9,0%) [2, 9–12]. Przykładowy skład płynu szczelinującego przedstawiono na rys. 1.4, a funkcje poszczególnych substancji wchodzących w skład płynu szczelinującego wykazano w tabeli 1.1.



Rys. 1.4. Skład płynu do zabiegu hydraulicznego szczelinowania na złożu Marcellus Shale

Tabela 1.1. Dodatki do płynu szczelinującego oraz cel ich stosowania [2, 11]

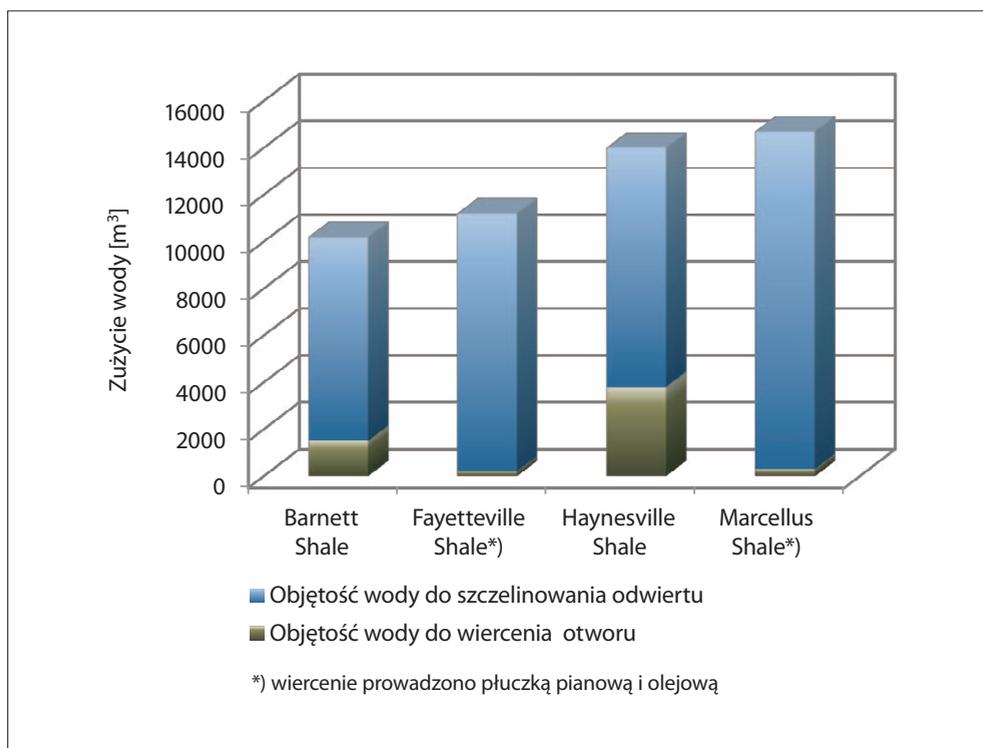
Typ dodatku	Główny składnik	Cel stosowania
Propant	piasek kwarcowy, granulaty ceramiczne	Uniemożliwienie zamknięcia szczelin wytworzonych w skale złożowej
Kwas solny	HCl (15-proc. roztwór wodny)	Udrożnienie i oczyszczenie strefy przyodwiertowej
Biocydy	2,2-dibromo-3-nitrylopropionoamid	Mikrobiologiczna ochrona płynu do zabiegu hydraulicznego szczelinowania
Polimer	hydroksypropyloguar, hydroksyetyloceluloza	Nadanie odpowiedniej lepkości płynowi szczelinującemu

Typ dodatku	Główny składnik	Cel stosowania
Środek sieciujący	mieszanina związków boru, wodorotlenku sodu, glikolu etylenowego i wody	Tworzenie wiązań pomiędzy cząsteczkami polimeru – nadanie odpowiedniej lepkości płynowi szczelinującemu
Łamacz polimerów	nadsiarczan amonu	Obniżenie lepkości spolimeryzowanego płynu szczelinującego i umożliwienie jego powrotnego odzysku
Środki smarne	poliakryloamid, oleje mineralne	Obniżenie oporów tarcia
Środki do kontroli żelaza	sodowa sól kwasu organicznego	Redukcja stopnia utlenienia Fe^{3+} do Fe^{2+} – środek chelatujący żelazo
Stabilizator łupków	kombinacja kopolimerów i mrowczanu potasu	Zapobieganie pęcznieniu łupków
Regulator pH	węglan sodu lub potasu	Ustalenie optymalnego poziomu pH płynu szczelinującego
Inhibitor osadów	2-propen, amino-N-N-dimetylo-N-2-propenylochlorek, kopolimer, glikol etylenowy	Zapobieganie wytrącaniu się osadów
Środki powierzchniowo czynne (SPCz)	mieszanina żywicy nonylofenolowej, środka powierzchniowo czynnego, alkoholi i eteru monobutyłowego glikolu etylenowego, izopropanolu	Poprawa zwilżalności powierzchni skał, zmniejszenie napięcia powierzchniowego płynu szczelinującego i ułatwienie jego odbioru
Inhibitor korozji	żywice aminowe, kwasy tłuszczowe i kalafioniowe, alkohole (propargilowy, izopropylowy, metanol)	Zapobieganie korozji orurowania odwiertu i instalacji napowierzchniowych

Obecnie preferowane są płyny bezpieczne dla środowiska, ale nie należy lekceważyć ryzyka wynikającego z negatywnego ich oddziaływania na wody powierzchniowe i podziemne.

Zanieczyszczenie wód gruntowych i użytkowych poziomów wodonośnych może nastąpić podczas wycieku substancji chemicznych wchodzących w skład płynu szczelinującego na powierzchnię ziemi oraz w wyniku pęknięć i wycieku z rur w przypadku wadliwego

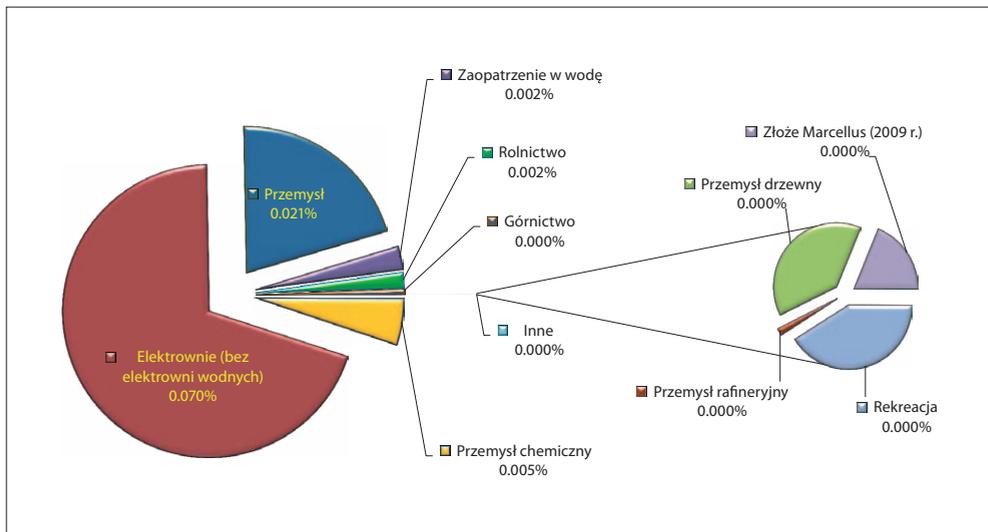
zacementowania rur okładzinowych podczas wiercenia. Do zanieczyszczenia wód może przyczynić się również budowa geologiczna złoża w rejonie eksploatacji. Obecnie często analizowany jest problem potencjalnego wpływu hydraulicznego szczelinowania na podziemne warstwy wodonośne. Dotychczas prowadzone badania nie wykazały, że powstałe szczeliny mogą sięgać do strefy wód podziemnych. W Polsce, na Pomorzu Gdańskim, formacje skalne, które będą poddawane zabiegowi hydraulicznego szczelinowania, zalegają na głębokości 3000–4500 m pod powierzchnią ziemi, a zasięg szczelin powstałych podczas szczelinowania zawiera się w granicach 100–200 m w pionie. Ponadto poziomy wodonośne występujące na głębokości 100–300 m pod powierzchnią ziemi są odizolowane od łupków gazonośnych pakietem nieprzepuszczalnych osadów o grubości 2000–3000 m (w postaci iłów i margli pochodzących z górnego syluru), pokrywą występujących lokalnie ewaporatów cechsztyńskich oraz triasowych iłów i łupków o miąższości 200 m [4, 5].



Rys. 1.5. Średnie zużycie wody przypadające na jeden otwór dla złóż gazu niekonwencjonalnego w USA [13]

W rejonie prowadzonych prac podczas rozpoznania i udostępniania gazu ziemnego ze złóż niekonwencjonalnych w celu wykrycia ewentualnego skażenia wód podziemnych, gruntów oraz wód powierzchniowych powinny zostać przeprowadzone badania monitoringowe obejmujące wyznaczenie tła geochemicznego i hydrochemicznego. Badania te powinny być kontynuowane w trakcie i po zakończeniu planowanych zabiegów hydraulicznego szczelinowania.

Dużym problemem związanym z przeprowadzonymi zabiegami hydraulicznego szczelinowania jest nadmierne zużycie wody, o czym świadczą dane dotyczące średniego zużycia wody na jeden odwiert horyzontalny dla złóż gazu niekonwencjonalnego w USA (Barnett Shale, Fayetteville Shale, Haynesville Shale, Marcellus Shale) (rys. 1.5).

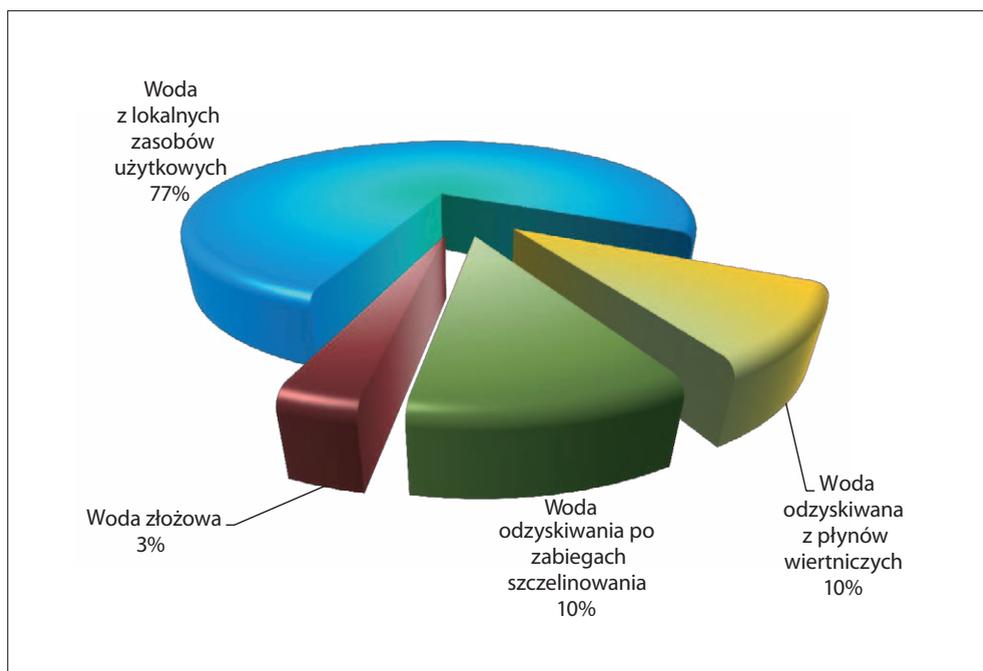


Rys. 1.6. Udział poszczególnych gałęzi gospodarki w wykorzystaniu wody (dane z Wirginii Zachodniej) [14]

Objętość wody potrzebna do zabiegu hydraulicznego szczelinowania otworu stanowi od 72% do 97% całkowitej objętości zużytej wody i jest najwyższa dla złoża Marcellus Shale, gdyż wynosi około 15 000 m³. Łączna ilość wody potrzebnej do zaspokojenia sektora wydobywczego gazu łupkowego na złożu Marcellus jest duża (32 mln m³), choć nie tak ogromna, jeśli porównamy ją z innymi gałęziami gospodarki stanu Wirginia Zachodnia

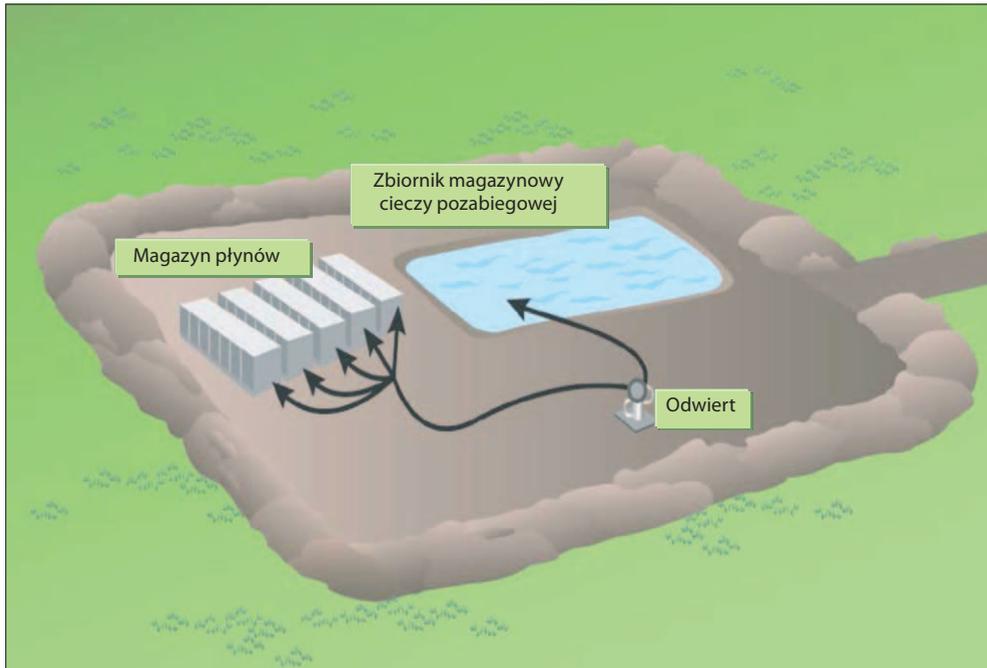
(USA), gdyż stanowi 0,023% całkowitego zużycia wody (rys. 1.6). Analiza zużycia wody podczas eksploatacji złoża gazu niekonwencjonalnego Burnett Shale stanowi mniej niż 1% całkowitego zużycia wody słodkiej w rejonie Dallas-Fort Worth [13, 14].

Woda do zabiegu hydraulicznego szczelinowania może być doprowadzana z istniejących wodociągów, rzek i jezior, z pobliskich oczyszczalni ścieków przyzakładowych lub oczyszczalni miejskich. Optymalnym sposobem pozyskiwania wody do zabiegu hydraulicznego szczelinowania jest powtórne wykorzystanie cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu – recykling (rys. 1.7). Natomiast ostatecznym rozwiązaniem jest pozyskiwanie wody ze zbiorników wód podziemnych z odwierconych do tego celu studni głębinowych, co wymaga regulacji prawnych określających maksymalny stopień poboru wód z warstw wodonośnych. W Polsce dostępne zasoby wód podziemnych formacji wodonośnych wynoszą 13,3 mln m³/rok przy średnim zużyciu około 11%. Basen gazu łupkowego został zlokalizowany od środkowo-wschodniego Pomorza, poprzez wschodnie Mazowsze, po wschodnią część Lubelszczyzny, czyli przez rejony o niższym od średniego zużyciu wody [4].



Rys. 1.7. Udziały procentowe źródeł wody do sporządzania płynów do hydraulicznego szczelinowania [15]

W trakcie procesu hydraulicznego szczelinowania formacji skał łupkowych powstają duże ilości odpadów płynnych – cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu (z ang. *Flowback Water*). Podczas wywołania otworu płyn ten zostaje usunięty z produktywnej jego części oraz z wytworzonych szczelin i spękań górotworu.

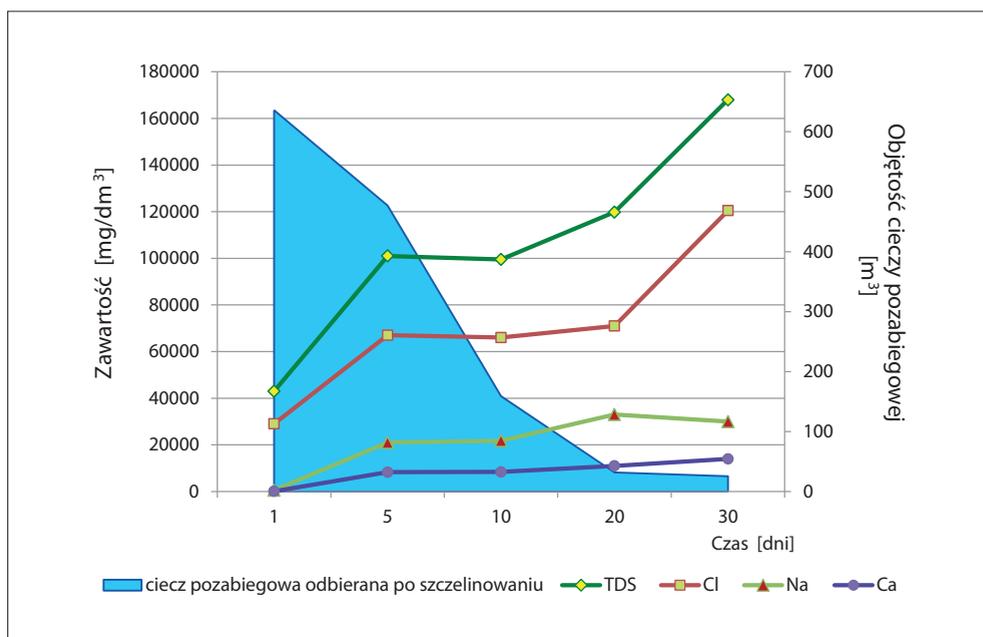


Rys. 1.8. Schemat odbioru cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu

Z doświadczeń USA wynika, że odzysk cieczy pozabiegowej po zabiegu szczelinowania złóż gazu łupkowego typu *tight* otworami pionowymi dla złoża wynosi od 50% do 70% użytej objętości płynu, zaś otworami horyzontalnymi (poziomymi) jest na ogół niższy i kształtuje się na poziomie od 30% do 50%. Natomiast odzysk cieczy pozabiegowej po szczelinowaniu złóż gazu łupkowego typu *shale* jest niższy w porównaniu ze złożem typu *tight* i kształtuje się na poziomie od 40% do 60% dla otworów pionowych i od 10% do 30% dla otworów poziomych [13, 16–20].

Większość wypływu cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu następuje w ciągu pierwszych kilku godzin lub kilkunastu dni od momentu wywołania. Podczas kon-

taktu z górotworem płyn szczelinujący wchodzi w różnorakie reakcje ze skałami, a zawarta w nim woda miesza się z wodą złożową wypełniającą pory w skale. W wyniku tego skład chemiczny płynu zwrotnego ulega zmianie w porównaniu ze składem płynu szczelinującego, przy czym zmiana jest tym bardziej widoczna, im dłużej płyn szczelinujący pozostaje w złożu.



Rys. 1.9. Zależność składu cieczy pozabiegowej po zabiegu hydraulicznego szczelinowania od czasu jego wypływu na powierzchnię [21]

We wczesnych stadiach po szczelinowaniu skład odzyskiwanej cieczy pozabiegowej jest zbliżony do składu płynu szczelinującego. Gdy następuje obniżenie objętości odzyskiwanej cieczy pozabiegowej w czasie, zawartość rozpuszczonych części stałych (TDS – *Total Dissolved Solids*) wzrasta nawet do 160 g/dm³ i zwiększa się zawartość chlorków (rys. 1.9, tabela 1.2). Odzyskiwany ciecz pozabiegowa po szczelinowaniu, oprócz składników użytych do sporządzenia płynu szczelinującego, może zawierać dodatkowo: rozpuszczone związki stałe (TDS), w tym chlorki pochodzące z kontaktu płynu szczelinującego z wodami złożowymi, składniki organiczne (węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz pozostałości polimerów), metale ciężkie, a także pierwiastki radioaktywne (rad, tor i uran) występujące

w formacjach łupkowych. W skład rozpuszczonych związków stałych (TDS) mogą wchodzić oprócz chlorków: siarczany, bromki, sól, potas, wapń, magnez, stront, bar, metale ciężkie itp. Ich ilość i skład chemiczny zależą od miejscowych warunków geologicznych (dane analiz cieczy pozabiegowej ze złoża Marcellus) [22].

Tabela 1.2. Analiza cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu na złożu Marcellus Shale [22]

Oznaczenie	Objętość cieczy pozabiegowej [m ³]		
	79,5	318	636
Aniony			
M Alkaliczność [mg/dm ³] (w przeliczeniu na CaCO ₃)	170	190	210
Cl ⁻ [mg Cl ⁻ /l]	12 100	18 600	24 400
SO ₄ ²⁻ [mg SO ₄ ²⁻ /l]	5	23	13
Kationy			
K ⁺ [mg K ⁺ /l]	85	63	73
Na ⁺ [mg Na/l]	7792	10 550	15 650
Ca ²⁺ [mg Ca ²⁺ /l]	500	622	965
Mg ²⁺ [mg Mg ²⁺ /l]	38	44	69
Twardość ogólna (w przeliczeniu na CaCO ₃)	1405	1737	2695
Ba ²⁺ [mg Ba ²⁺ /l]	198	793	1463
Sr ²⁺ [mg Sr ²⁺ /l]	177	247	421
Fe ²⁺ [mg Fe ²⁺ /l]	5,5	0,1	15
Fe ogólne [mg Fe/l]	14	6,3	20

Oznaczenie	Objętość cieczy pozabiegowej [m ³]		
	79,5	318	636
Inne oznaczenia			
Odczyn (pH)	6,2	6,36	6,37
TSS [mg Cl ⁻ /l]	397	50	108
Ciężar właściwy [g/ml]	1,017	1,013	1,024
Potencjał Langeliera	korozyjny	neutralny	neutralny
Indeks nasycenia Langeliera (LSI)	-0,27	0,16	0,43

W trakcie odbierania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu występują znaczne zmiany jej składu, co wymaga wykonania okresowych analiz fizyko-chemicznych w celu ustalenia zawartości poszczególnych zanieczyszczeń. Na podstawie analiz można ustalić możliwości zagospodarowania cieczy pozabiegowej oraz określić rodzaje procesów, które pozwolą na odpowiednie przygotowanie do jej powtórnego zastosowania lub do oczyszczenia zgodnie z obowiązującymi przepisami [23].

2. Metody zagospodarowania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu

2.1. Powtórne użycie cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu

Podczas wykonywania zabiegów hydraulicznego szczelinowania w odwiertach w formacjach łupkowych wymagane jest zastosowanie dużych ilości wody oraz zagospodarowanie znacznych ilości cieczy pozabiegowej. W celu ograniczenia zużycia zasobów wód użytkowych (wody powierzchniowe i podziemne), w przypadku ich niedoborów oraz ograniczenia objętości wytwarzanych ścieków istnieją możliwości powtórnego użycia części uzyskanej cieczy pozabiegowej. W celu doprowadzenia parametrów odzyskiwanej cieczy pozabiegowej do takich wartości, które umożliwią powtórne jej zastosowanie jako bazy lub dodatku do sporządzania płynu szczelinującego, konieczne jest zastosowanie metod oczyszczania i ograniczenia ładunku substancji rozpuszczonych.

W zaleceniach technologicznych dotyczących sporządzania płynów do zabiegu hydraulicznego szczelinowania powinny zostać zamieszczone informacje określające dopuszczalny poziom zanieczyszczeń: TDS (w tym chlorków), substancji organicznych, zawiesin itp. w odzyskiwanej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu przeznaczonej do powtórnego wykorzystania, które nie będą miały negatywnego wpływu na parametry technologiczne sporządzanego płynu szczelinującego. W technologii hydraulicznego szczelinowania stosowane są często polimery, które tolerują zasolenie na poziomie do 2%

(np. WGA-1), ale stosowane są także polimery nietolerujące zasolenia i do sporządzania płynu do zabiegu hydraulicznego szczelinowania z ich zastosowaniem wymagane jest użycie wody słodkiej.

W początkowym okresie po zabiegu hydraulicznego szczelinowania następuje wypływ cieczy pozabiegowej o niskim stopniu zasolenia. Możliwe jest powtórne jej wykorzystanie do sporządzania następnej partii płynu szczelinującego. Wcześniej należy jednak przeprowadzić zabiegi podczyszczania, które obejmują [24]:

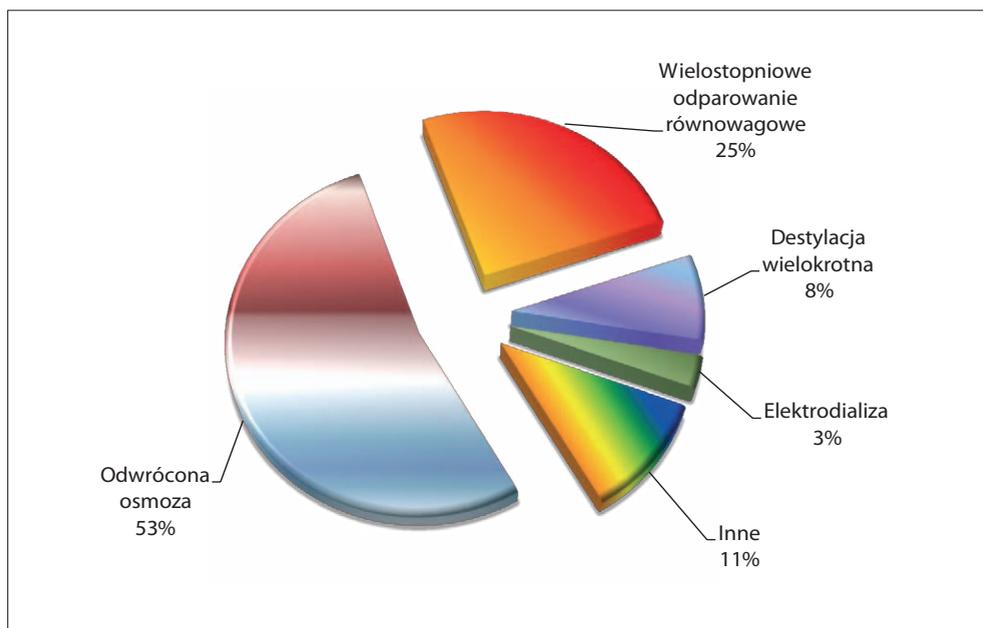
- procesy usuwania osadów i zawiesin: filtracja (układ szeregu stopni filtracyjnych umożliwiających stopniowe usuwanie zanieczyszczeń), koagulacja w połączeniu z flokulacją, sedymentacją i filtracją; obecnie preferuje się zastąpienie konwencjonalnego systemu wstępnego oczyszczania wody przez mikrofiltrację (MF) lub ultrafiltrację (UF);
- procesy usuwania zanieczyszczeń węglowodorowych: flotacja, sorpcja (pianki i maty sorpcyjne), hydrocyklony, procesy biodegradacji zanieczyszczeń ropopochodnych z wykorzystaniem biopreparatów sporządzonych na bazie mikroorganizmów zdolnych do rozkładu zanieczyszczeń ropopochodnych, zastosowanie membran ceramicznych.

W przypadku stwierdzenia wzrostu zasolenia odbieranego strumienia cieczy pozabiegowej ponad ustalone dopuszczalne wartości należy go skierować do magazynowania w oddzielnych zbiornikach, a następnie przeprowadzić odpowiednie procesy odsalania i utylizacji pozostałości po odsalaniu odpadów.

2.2. Przegląd technik odsalania

Rozwój rynku odsalania następuje dzięki ciągłemu obniżaniu kosztów jednostkowych odsalania, co wynika z udoskonalania dostępnych technologii, opracowywania sposobów oszczędzania i odzyskiwania energii, poprawy wydajności instalacji. Dodatkowy wpływ ma nasilający się kryzys wodny i wzrost kosztów wykorzystania konwencjonalnych źródeł wody słodkiej z powodu niedostatecznych zasobów i pogarszania się jakości [25].

Obecnie w 120 krajach świata funkcjonuje ponad 11 000 stacji odsalania, z łączną wydajnością przekraczającą 23 mln m³/d. Największy udział w rynku odsalania mają instalacje zlokalizowane w Arabii Saudyjskiej i USA. W technologii odsalania szerokie zastosowanie znajdują metody termiczne oraz technologie membranowe (rys. 2.1) [26–32].



Rys. 2.1. Udział różnych technologii odsalania wykorzystywanych na świecie w pełnej ich wydajności

Obecnie łączna wydajność pracujących instalacji membranowych i termicznych jest zbliżona, jednak część starszych stacji odsalania (pracujących głównie na podstawie różnych wariantów destylacji) jest odnawiana i zastępowana zwykle stacjami membranowymi, co pozwala przypuszczać, że wkrótce odwrócona osmoza i elektrodializa mogą zdominować rynek odsalania.

Procesy termiczne – destylacja MSF (*Multi-Stage Flash Distillation*), proces MED (*Multi-Effect Distillation*) oraz VC (*Vapor Compression Distillation*) – to procesy cechujące się wysokim zużyciem energii (niezbędnej do przejścia fazowego) na ogrzanie słonej wody do punktu wrzenia i na wytworzenie pary. W związku z tym procesy te są powszechnie wykorzystywane na obszarach o niskich kosztach energii – przede wszystkim na Bliskim Wschodzie i w rejonie Zatoki Perskiej. Tam, gdzie woda charakteryzuje się wysokim stężeniem soli oraz wysokim zanieczyszczeniem, techniki termiczne sprawdzają się lepiej również dlatego, że koszt odsalania nie jest w nich uzależniony od zasolenia surowca. Ekspansja rynku odsalania jest bodźcem dla wielu organizacji i firm do prowadzenia prac nad usprawnieniem technologii odsalania wody w celu obniżenia kosztów.

Ogromne zmniejszenie kosztów odsalania zanotowano w ostatnich dziesięcioleciach: dla odwróconej osmozy (RO – *Reversed Osmosis*) (0,4 USD/m³) oraz dla MSF (poniżej 1,5 USD/m³). Usprawnienia technologiczne w projektowaniu i integracji systemów membranowych zmniejszyły koszty odsolonej wody o ponad połowę w ciągu ostatnich dwóch dekad, a w niektórych systemach ilość energii wymaganej do wytworzenia 1 m³ świeżej wody zmniejszyła się o ponad 64%. Niski koszt uzyskiwania wody pitnej z wody słonej (poniżej 0,133 USD/m³) osiągnięto przez zastosowanie technologii odwróconej elektrodializy (EDR) [33]. W ciągu ostatnich lat znacząco spadły ceny membran stosowanych w procesach odsalania. Zmniejszyły się również koszty procesów termicznych dzięki poprawie jakości stosowanych materiałów, innowacji procesowej i zwiększeniu konkurencji [34]. Powoduje to, że procesy termiczne nadal stanowią konkurencję dla innych nowoczesnych technologii odsalania.

W Europie i pozostałych rejonach świata dominują techniki membranowe – zwłaszcza odwrócona osmoza – które są o wiele mniej energochłonne, a ich wykorzystanie jest bardziej opłacalne w przypadku mniej zasolonych wód, gdyż zużycie energii jest proporcjonalne do ilości usuniętej soli. Odsalanie wody stanowi drugie pod względem generowanych obrotów zastosowanie technik membranowych – wartość sprzedaży membran i modułów do odsalania w roku 2000 wyniosła 350 milionów dolarów, przy 10-procentowej stopie rocznego wzrostu wartości rynku. Wartość sprzedaży modułów i membran do odwróconej osmozy (wszystkie aplikacje, nie tylko odsalanie) w roku 2008 osiągnęła 1 400 milionów dolarów (przy rocznym wzroście około 10%), natomiast sprzedaż instalacji do elektrodializy w tym samym czasie – 110 milionów dolarów (roczny wzrost na poziomie 5%) [35].

W przypadku odsalania najbardziej kosztowne jest dostarczenie energii niezbędnej do przeprowadzenia rozdziału wody i soli. W zależności od stosowanej technologii i warunków procesowych koszt energii może stanowić od 25% do 75% kosztów operacyjnych instalacji do odsalania. W procesach termicznych energia wykorzystywana jest do przeprowadzenia wody w parę wodną, a jej zużycie jest praktycznie niezależne od początkowego stężenia soli. W procesie odwróconej osmozy konieczne jest przyłożenie zewnętrznego ciśnienia przewyższającego ciśnienie osmotyczne odsalanej wody, które związane jest ze stężeniem soli. Podczas odsalania wody słonawej ciśnienie zewnętrzne mieści się w przedziale od 15 do 25 barów, a w przypadku wody morskiej – od 54 do 80 barów. Natomiast w procesie elektrodializy potrzeba jest energia elektryczna do wytworzenia pola elektrycznego, w którym następuje ruch jonów, umożliwiając ich usunięcie z wody. W przypadku elektrodializy zużycie energii również jest uzależnione od zasolenia surowej wody. Według danych literaturowych, w przypadku odwróconej osmozy odsolenie 1 m³ wody morskiej wymaga zużycia energii rzędu 25 kWh/m³, natomiast przy elektrodializie zużycie energii mieści

się w przedziale 1,2–2,5 kWh/m³ (napędzanie pomp) oraz dodatkowo potrzebny jest 1 kW energii na każdy kilogram usuniętej soli [36].

O całkowitych kosztach odsalania, oprócz zużycia energii, decydują także: koszt membran (związany m.in. z częstotliwością ich wymiany) lub wymienniczy jonowych (gdzie większość kosztów wynika z potrzeby ich regeneracji); konieczność wstępnego uzdatniania wody przed odsalaniem i stopień rozbudowania systemu wstępnego oczyszczania; konieczność dodatkowego uzdatniania wody po procesie (np. korekty pH, dezynfekcji). O wyborze techniki odsalania, poza względami ekonomicznymi, decydują również uzyskiwane efekty – nie tylko stopień odsolenia, ale również stopień odzysku wody (wydajność instalacji odsalania), wielkość, skład i stężenie powstających strumieni odpadowych oraz koszty ich zagospodarowania.

W ramach proponowanego rozwiązania technologicznego odsalania wody muszą zostać spełnione nie tylko wymogi techniczne, ale także inne, nie mniej ważne oczekiwania, a mianowicie:

- istnienie zapotrzebowania rynkowego na dany produkt,
- zgodność proponowanego produktu (rozwiązania technologicznego) z obowiązującymi przepisami prawa i wymaganiami środowiskowymi,
- zastosowanie tego produktu musi przynosić korzyści finansowe,
- oferowane korzyści finansowe wynikające z zastosowania produktu muszą być co najmniej równe (jeżeli nie większe) korzyściom, jakie dają produkty konkurencyjne,
- czas zwrotu poniesionych nakładów musi być stosunkowo krótki i konkurencyjny w stosunku do innych form inwestowania.

Proces odsalania wody można prowadzić albo techniką destylacji, albo za pomocą odwróconej osmozy. Energochłonność procesów destylacyjnych w przeliczeniu na jednostkę masy produktu jest znacznie większa niż w przypadku zastosowania instalacji z procesem odwróconej osmozy. Jednakże w przypadku małego zapotrzebowania na wodę odsoloną koszty inwestycyjne związane z zakupem aparatu destylacyjnego (wyparki) będą znacznie niższe w porównaniu z instalacją odwróconej osmozy. Decyzja inwestycyjna to zagadnienie skomplikowane, wymagające znajomości rynku, jego praw oraz kryteriów pobocznych, tj.:

- czy proponowane nowe rozwiązanie będzie ekonomicznie uzasadnione w świetle istniejącego stanu techniki,
- czy proponowane nowe rozwiązanie jest konkurencyjne wobec istniejących analogów funkcjonalnych.

W tabeli 2.1 przedstawiono porównanie kosztów zużycia energii i nakładów finansowych dla procesów odsalania metodami termicznymi i membranowymi [34].

Tabela 2.1. Porównanie kosztów zużycia energii i nakładów finansowych dla procesów odsalania metodami termicznymi i membranowymi

Proces odsalania	Energia cieplna	Energia elektryczna	Całkowita energia	Koszty inwestycyjne	Koszt oczyszczenia wody
	[kWh/m ³]	[kWh/m ³]	[kWh/m ³]	[USD/m ³ /d]	[USD/m ³]
MSF	7,5–12	2,5–4	10–16	1200–2500	0,8–1,5
MED	4–7	1,5–2	5,5–9	900–2000	0,7–1,2
RO	–	0,5–2,5	0,5–2,5	900–2500	0,2–0,4

W tabeli 2.2 przedstawiono porównanie kosztów jednostkowych dla poszczególnych procesów odsalania metodami termicznymi i membranowymi [37].

Tabela 2.2. Porównanie kosztów jednostkowych dla poszczególnych procesów odsalania metodami termicznymi i membranowymi

Proces odsalania	Koszt jednostkowy	Koszt 1 m ³ permeatu po UF
UF	0,07 USD/m ³	0,07 USD/m ³
NF	0,18 USD/m ³	0,126 USD/m ³
RO	0,63 USD/m ³	0,286 USD/m ³
MSF	1,00 USD/m ³	0,158 USD/m ³
Krystalizacja	8,00 USD/t	0,137 USD/m ³
	Ogólny koszt	0,778 USD/m ³

2.3. Metody membranowe – odwrócona osmoza (RO)

Siłą napędową procesu odwróconej osmozy (RO) jest różnica ciśnień panujących po obu stronach membrany. Różnica tych ciśnień musi przekraczać wartość ciśnienia osmotycznego, które jest wprost proporcjonalne do stężenia filtratu. Większość procesów membranowych to procesy nieustalone w czasie. Zmienne w czasie mogą być m.in.: temperatura (i w konsekwencji lepkość filtrowanej cieczy), gęstość cieczy, stężenie składników w oczyszczanej cieczy, a także opór hydrauliczny, jaki stawia membrana.

Odwrócona osmoza (RO) umożliwia zatrzymywanie przez membranę jonów i małowczątkowych związków organicznych. Znajduje ona szerokie zastosowanie w procesach odsalania ścieków o wysokiej zawartości soli (od 10 g/dm³ do 50 g/dm³), przy wykorzystaniu komercyjnych membranowych modułów spiralnych lub z włókien kapilarnych. Metoda ta należy do jednych z najbardziej ekonomicznych metod odsalania wody, gdyż koszt uzyskania 1 m³ odsolonej wody wynosi około 0,2–0,4 USD, przy odzysku wody na poziomie 65–75%.

2.3.1. Wstępne przygotowanie wody do odsalania w odwróconej osmozie (RO)

Wstępne procesy przygotowania wody do odsalania w odwróconej osmozie (RO) obejmują:

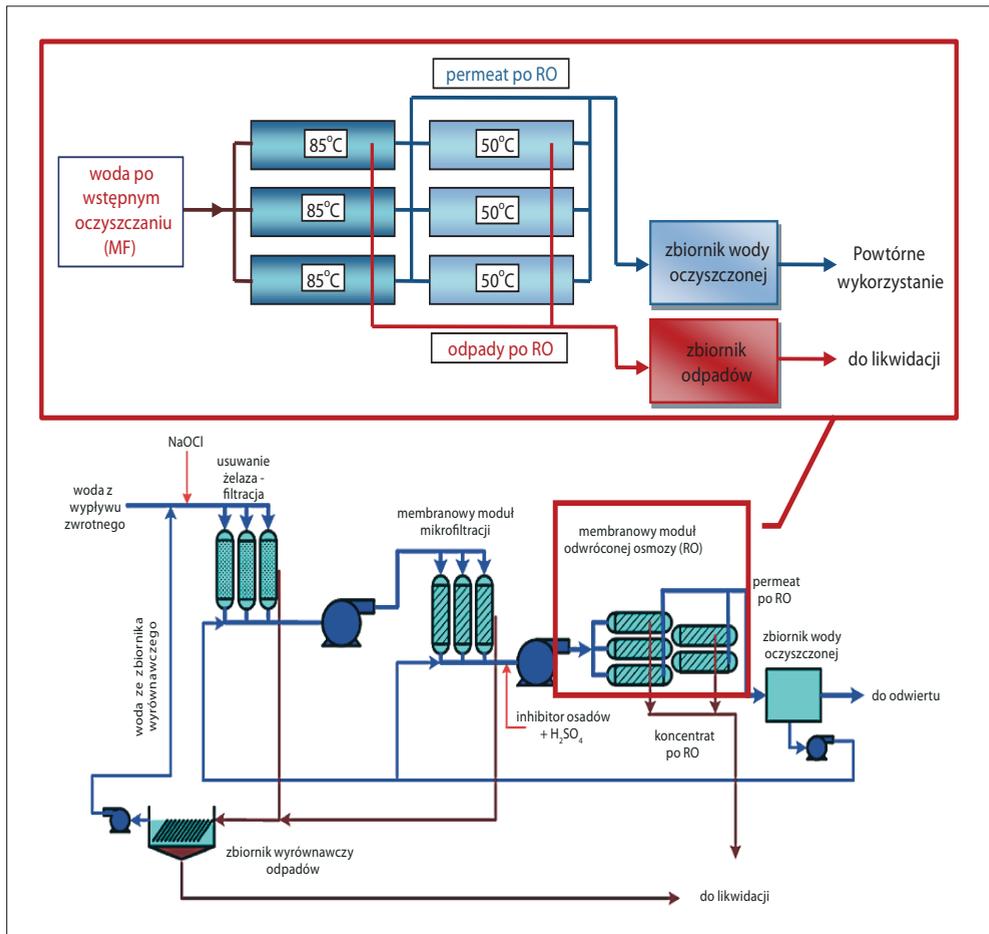
- procesy usuwania resztkowych pozostałości polimerowych,
- procesy usuwania osadów i zawiesin,
- procesy usuwania zanieczyszczeń węglowodorowych

Techniki membranowe, takie jak: mikrofiltracja (MF), ultrafiltracja (UF) i nanofiltracja (NF), pozwalają także na wykorzystanie membran jako wysoko wydajnych filtrów zdolnych do zatrzymywania zarówno substancji koloidalnych trudnych do usunięcia zwykłymi metodami fizycznymi, jak i bakterii. Szczególnie efektywne działanie wykazują membrany nanofiltracyjne, które dodatkowo mogą zatrzymywać związki organiczne (średnio- i małowczątkowe), a nawet jony wielowartościowe. Pozwala to na zastosowanie tego rodzaju membran w procesach zmiękczenia wody oraz usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych [38].

Koszt wstępnego przygotowania wody do odsalania metodą RO może stanowić nawet około 50% wszystkich kosztów eksploatacyjnych. Poza standardową filtracją wstępne przygotowanie obejmuje zwykle dodatkowe procesy: koagulację, zmiękczenie wody, sorpcję na węglu aktywnym, ultra- lub nanofiltrację.

W zależności od stopnia zasolenia wody oraz założonego współczynnika odzysku czystej wody, wzrost zasolenia odpadu uzyskanego po procesie odwróconej osmozy wynosi od 50 do 80% (w stosunku do zasolenia początkowego).

Odwrócona osmoza jest często stosowana do odsalania wody. Na rys. 2.2 przedstawiono przebieg procesu odsalania wody przy zastosowaniu odwróconej osmozy (RO) i mikrofiltracji (MF) do wstępnego oczyszczenia [28, 30].



Rys. 2.2. Schemat przebiegu procesu odsalania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu na złożu Marcellus Shale z wykorzystaniem mikrofiltracji (MF) i odwróconej osmozy (RO) [28]

2.3.2. Membrany do odwróconej osmozy

Membrany stosowane w procesach odwróconej osmozy są membranami litymi (nieporowatymi). Selektyny transport rozpuszczalnika (np. wody) przez taką membranę możliwy jest dzięki mechanizmowi rozpuszczania-dyfuzji (ang. *Solution-Diffusion*). Mechanizm ten polega na adsorpcji cząsteczek wody na powierzchni nieporowatej membrany i rozpuszczeniu tych cząsteczek w materiale membrany. Następnie rozpuszczone w membranie cząsteczki wody dyfundują wzdłuż grubości membrany na drugą jej stronę, gdzie ulegają desorpcji. Takiej zdolności rozpuszczania i dyfuzji nie posiadają inne składniki roztworów.

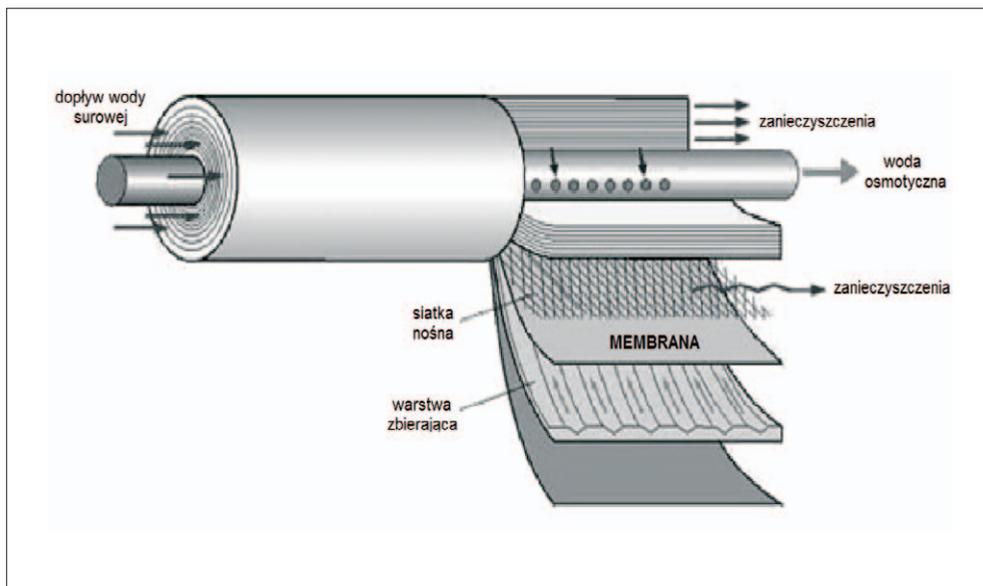


Rys. 2.3. Przykładowy moduł membranowy do odwróconej osmozy (źródło: <http://www.synderfiltration.com>)

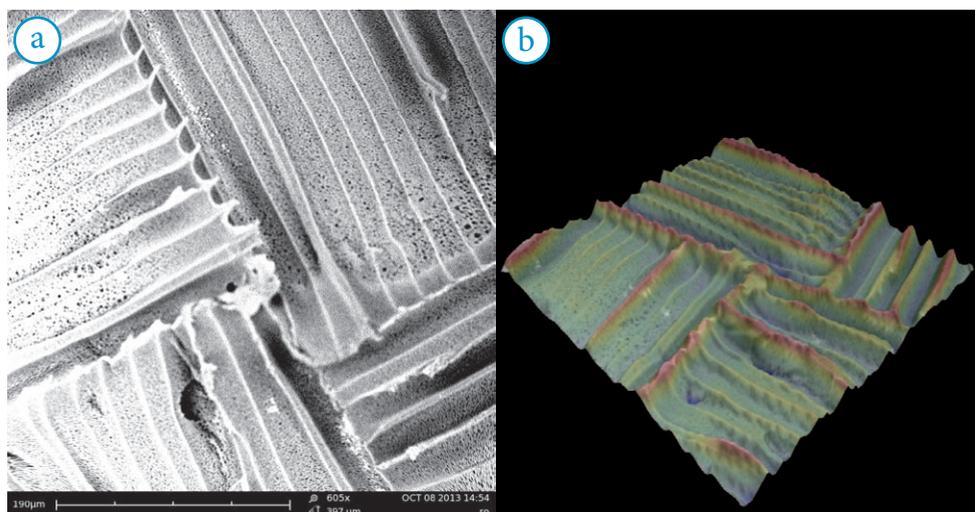
Membrany wykorzystywane w przemysłowych zastosowaniach mają przeważnie kształt arkuszy. Używa się tak zwanych membran płaskich. Membrany takie nawija się spiralnie na perforowaną rurę, tworząc moduł spiralnie zwijany. Przykładowy moduł tego typu przedstawia rys. 2.3.

W zależności od rozmiaru (średnicy) modułu membranowego różna jest powierzchnia membrany w jednym module. Przeważnie wytwarzane są moduły o powierzchni membrany wynoszącej 10 m² lub 40 m².

Przemysłowe moduły membranowe wykonywane są w postaci cylindrów, w których płaska membrana jest spiralnie nawinięta na rdzeń [39]. Schemat działania takiego modułu ilustruje rys. 2.4.



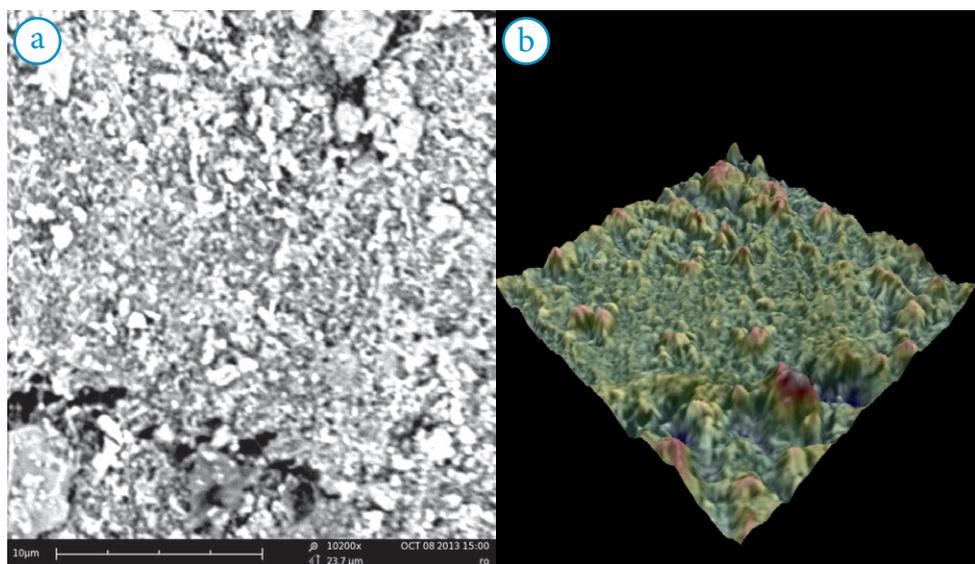
Rys. 2.4. Schemat działania modułu membranowego (źródło: <http://www.hydropure.com>)



Rys. 2.5. Widok powierzchni membrany do odwróconej osmozy (a); rekonstrukcja 3D powierzchni membrany do odwróconej osmozy (b)

Membrany do odwróconej osmozy wytwarzane są z różnych polimerów poliamidowych (TRP, AMP, PEA, PA) [40] oraz modyfikowanych powierzchniowo [41]. Mogą różnić się w zależności od producenta i modelu. Membrany różnią się między sobą również nominalnymi wartościami uzyskiwanych strumieni cieczy i ich czystością. Poniżej przedstawiono zdjęcia mikroskopowe i rekonstrukcje 3D membran osmotycznych firmy Toray, identycznych jak te, na których prowadzone były badania odsalania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (badania zostały przedstawione w rozdziale 9).

Rysunek 2.5a przedstawia widok powierzchni membrany, z kolei rys. 2.5b – rekonstrukcję 3D tego widoku. Uwidoczniona na zdjęciach faktura powierzchni membrany zwiększa burzliwość przepływu cieczy przy jej powierzchni, co w pewnym określonym stopniu zapobiega niekorzystnemu zjawisku polaryzacji stężeniowej. Rysunki 2.6a oraz 2.6b przedstawiają drugą stronę powierzchni membrany.



Rys. 2.6. Widok powierzchni membrany do odwróconej osmozy (a); rekonstrukcja 3D powierzchni membrany do odwróconej osmozy (b)

Rysunek 2.7 przedstawia z kolei przekrój poprzeczny membrany, na którym dostrzec można cienką warstwę nieporowatą oraz porowatą warstwę podtrzymującą.



Rys. 2.7. Widok przekroju poprzecznego membrany do odwróconej osmozy

2.3.3. Zjawiska niekorzystnie wpływające na membrany

Fouling membran może być powodowany zarówno przez organiczne substancje posiadające ładunek elektryczny (np. kwasy humusowe, detergenty), jak też przez związki nieorganiczne (przede wszystkim sole wapnia, magnezu, krzemionkę, wodorotlenki metali – np. żelaza czy manganu – w tym przypadku mówimy o *scalingu*). Zjawisko *foulingu* obniża skuteczność odsalania, a na jego intensywność wpływają między innymi: materiał i właściwości membran (ich hydrofilowość/hydrofobowość), temperatura separowanego roztworu, pH, prędkość przepływu i turbulencje, ciśnienie, stężenie roztworów oraz obecność w separowanym roztworze różnych soli. Parametry te decydują o formie występowania substancji powodujących *fouling*, lepkości roztworu oraz podatności membran na blokowanie [42].

Wytrącanie we wnętrzu membran jonowymiennych cząstek zawieszonych, krzemionki i soli o niskiej rozpuszczalności (takich jak węglany wapnia czy tlenki żelaza) określa się natomiast jako *zatrucie membran*. Powoduje ono wysokie straty ciśnienia hydrodynamicznego i nierównomierną dystrybucję strumienia. Kłopotliwe jest zwłaszcza zatrucie membran przez aniony organiczne – dostatecznie małe, aby przedostać się do wnętrza membrany, ale o tak niskiej elektromobilności, że praktycznie pozostają one wewnątrz membrany, powodując gwałtowny wzrost jej oporności. Ten rodzaj zatrucia powodują także niektóre detergenty. Ponieważ trudno odwrócić efekty zatrucia membran, należy starać się unikać go, odpowiednio przygotowując nadawę.

Niezwykle istotne jest wstępne przygotowanie roztworu poddawanego odsalaniu przy zastosowaniu odwróconej osmozy. Obejmuje ono usunięcie z roztworu substancji mogących powodować *fouling* oraz rozwiązanie problemu obecności soli Ca^{2+} oraz Mg^{2+} . Stężenie soli wapnia i magnezu (węgłanów i siarczanów) musi być odpowiednio niskie, aby zminimalizować ryzyko przekroczenia iloczynu rozpuszczalności i wystąpienia *scalingu*. Istotne jest również utrzymanie stężenia żelaza i manganu (odpowiednio poniżej 0,3 i 0,05 mg/dm³). Woda przed procesem odsalania poddawana jest, w zależności od składu, różnym procesom uzdatniania – na przykład strącaniu, flokulacji, wymianie jonowej. Filtrację stosuje się praktycznie we wszystkich instalacjach odwróconej osmozy, jednak często konieczne jest również przeprowadzenie dodatkowych procesów uzdatniania, kiedy przykładowo woda zawiera znaczne ilości węgłanów czy wodorowęglanów wapnia.

Niezbędny stopień wstępnego usunięcia uciążliwych soli można uzyskać, stosując konwencjonalne zmiękczenie wody na jonitach, wykorzystując nanofiltrację lub inne procesy zmiękczenia, które jednak w przypadku wód o podwyższonej twardości stają się kosztowne. Zamiast wstępnego zmiękczenia wody w czasie odwróconej osmozy stosuje się dawkowanie do strumienia koncentratu chemikaliów zmniejszających ryzyko wytrącania się osadów: kwasu, dwutlenku węgla, antyskalantów (takich jak heksametfosforan sodu (SHMP), który przeciwdziała wytrącaniu CaSO_4). Ilości stosowanych chemikaliów mogą być znaczne. Przykładowo w stacji Ashkelon w Izraelu (odwrócona osmoza) dobowe zużycie kwasu siarkowego wynosi 9,4 t, natomiast zapotrzebowanie na SHMP jest na poziomie 1,9 t [43]. Konieczność dawkowania chemikaliów podnosi koszty odsalania oraz wiąże się z potrzebą dokonania korekty składu wody po procesie. Ryzyko *scalingu* można również ograniczyć, zmniejszając stopień odsolenia lub stopień odzysku wody, choć pogarsza to wskaźniki ekonomiczne procesu. Tym bardziej, że np. w przypadku odsalania wody o stężeniu chlorków na poziomie 20 g/dm³ uzyskanie wody do picia o zawartości chlorków poniżej 250 mg/dm³ wymaga bardzo głębokiego odsolenia, powyżej 99%.

2.3.4. Substancje hamujące procesy krystalizacji (antyskalanty)

W procesach odwróconej osmozy i nanofiltracji po stronie koncentratu notujemy zagęszczenie znajdujących się w nadawie minerałów. Przy przekroczeniu granic rozpuszczalności następuje proces krystalizacji, a w dalszej konsekwencji niepożądane wytrącanie minerałów w postaci krystalicznej. Tak więc stopień zawartości minerałów w nadawie ogranicza w istotny sposób współczynnik odzysku wody. Swego rodzaju antidotum na tę sytuację są tzw. antyskalanty. Istnieje wiele firm oferujących tego typu preparaty. Jedną z powszechnie znanych jest firma ROPUR oferująca następujące produkty [44]:

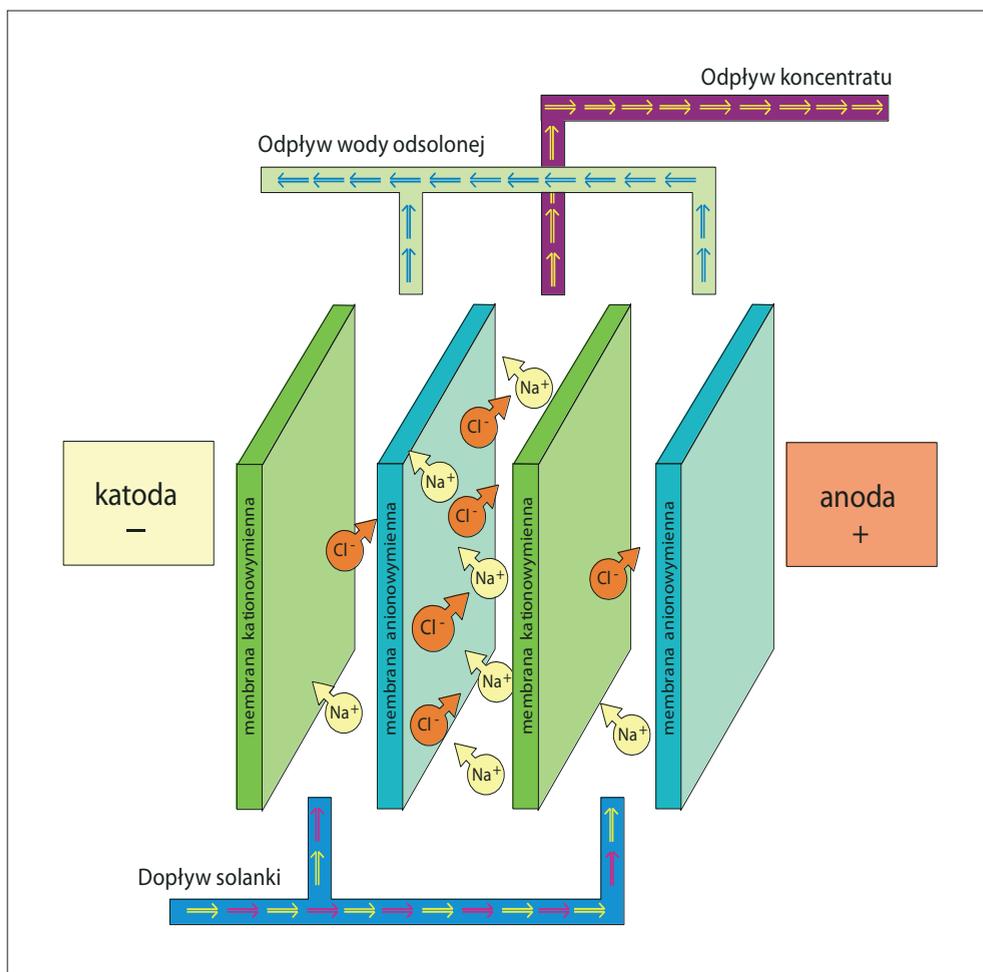
- RPI-2000 – stabilizowany roztwór niskocząsteczkowych poliakrylanów sodu, efektywny w przypadku hamowania krystalizacji siarczanu wapnia, strontu, baru, węgla wapnia; cechuje się niską toksycznością i nie powoduje korozji;
- RPI-2800 – środek dyspergujący i stabilizujący twardość; stosuje się go w odniesieniu do membran wykonanych z poliamidów, octanu celulozy i polimerów charakteryzujących się ujemnym ładunkiem powierzchniowym: skuteczny w usuwaniu substancji organicznych z powierzchni membran;
- RPI-3000A – preparat będący mieszaniną organicznych fosforanów oraz niskocząsteczkowych polimerów charakteryzujących się własnościami dyspergującymi; cechuje go silny efekt stabilizacyjny w odniesieniu do siarczanów strontu i baru; wykazuje działanie dyspergujące w odniesieniu do substancji organicznych i tlenków metali;
- RPI-4500A – preparat będący mieszaniną fosforanów i polimerów skuteczny w hamowaniu procesu krystalizacji siarczanów wapnia, strontu i baru oraz węgla wapnia i krzemionkowych skamielin na powierzchni membrany;
- RPI-4900 – preparat posiadający zdolność inhibicji procesu formowania kamienia kotłowego w systemach odwróconej osmozy, w których zastosowano membrany wykonane z poliamidu, octanu celulozy i polimerów charakteryzujących się ujemnym ładunkiem powierzchniowym.

2.4. Elektrodializa (ED) i elektrodializa odwrócona (ERD)

Techniki dialityczne są grupą procesów membranowych wykorzystujących do uzyskania efektu separacji głównie membrany jonowymiennie. Do grupy tej należą: elektrodializa, dializa Donnana, dializa dyfuzyjna oraz kilka nowych procesów opierających się na mem-

branach jonowymiennych: elektrodializa bipolarna, elektrodejonizacja, elektrochemiczna wymiana jonowa, elektro-elektrodializa i bioreaktory membranowe [45, 46].

Sole rozpuszczone w wodzie występują prawie zawsze w postaci jonów o dodatnim (kationy) lub ujemnym (aniony) ładunkiem elektrycznym. Dzięki temu cząstki te mogą być przyciągane do przeciwnie naładowanych elektrod. Zjawisko migracji jonów pozwoliło na opracowanie techniki usuwania jonów z roztworów wodnych, opartej na membranach jonowymiennych, zwanej elektrodializą (ED).



Rys. 2.8. Schemat działania instalacji do elektrodializy (źródło: Electrosynthesis Company Inc.)

W procesie elektrodializy stosuje się membrany jonowymiennie pozwalające na transport kationów lub anionów (ale nie obu typów jonów jednocześnie), które umieszczone są parami w polu elektrycznym. Membrany umieszczane są naprzemiennie, a przegrody dystansowe znajdujące się pomiędzy każdą parą membran umożliwiają dopływ wody do powierzchni membrany. Pozwala to na transport anionów i kationów zawartych w surowej wodzie zasolonej. Obdarzone ładunkiem jony usuwane są przez membrany jonowymiennie o podobnym ładunku, pozostawiając w przestrzeni między parą membran wodę z obniżonym stężeniem soli. Po drugiej stronie membran jonowymiennych następuje zatężanie roztworu soli. Oba roztwory (zarówno zubożony, jak i zatężony) są sukcesywnie odbierane z modułu membranowego i uzupełniane dopływającą wodą surową [12].

Elektrodializa odwrócona (EDR) opiera się na tym samym mechanizmie i takich samych urządzeniach, jak zwykła elektrodializa. Różnica polega na tym, że po kilku-kilkunastu godzinach pracy zamieniana jest polaryzacja elektrod i automatycznie zmieniane są kanały przepływu wody (kanały dopływu solanki stają się kanałami odbioru wody oczyszczonej i odwrotnie). Powoduje to zmianę kierunku migracji jonów przez membrany. Takie przełączenie staje się przyczyną kilkuminutowej przerwy – do chwili przestawienia się całego procesu i uzyskania wystarczającej jakości oczyszczanej wody. Dzięki zmianie kierunku przepływu wody i kierunku migracji jonów uzyskuje się możliwość usunięcia kamienia, szlamów i innych odkładających się osadów, zanim narastająca grubość ich warstwy zacznie stwarzać problemy [47].

Elektrodializa jest również szeroko stosowana w przypadku odsalania realizowanego w innym celu – produkcji wody przemysłowej [48, 49] oraz wstępnego zatężania soli [35, 50–55].

W zależności od przyszłego zastosowania woda produkowana musi spełniać odpowiednie kryteria jakościowe. Ilości wody zużywane w procesach przemysłowych są znaczne i z tego powodu ekonomiczne sposoby jej odsalania mają szczególne znaczenie. W produkcji wody na potrzeby przemysłowe tradycyjnie wykorzystywane metody (strącanie, filtracja oraz wymiana jonowa) są obecnie coraz częściej zastępowane bądź uzupełniane technikami membranowymi – mikrofiltracją, odwróconą osmozą oraz elektrodializą.

Należąca do grupy technik dialitycznych elektrodializa konkuruje w obszarze odsalania bezpośrednio z dwiema technikami: klasyczną wymianą jonową oraz odwróconą osmozą. Jak wcześniej wspomniano, wykorzystanie procesów termicznych z uwagi na wysoką energochłonność jest ograniczone do regionów bogatych w tanią energię. Przyjmuje się, że – jeśli chodzi o zużycie energii – metoda elektrodializy jest konkurencyjna wobec odwróconej osmozy i wymiany jonowej przy zasoleniu wody surowej w przedziale 1–10 g/dm³. Ze względu na ilość zużytej energii odwrócona osmoza wykorzystywana jest

przede wszystkim w przypadku odsalania wód o zasoleniu przekraczającym 10 g/dm^3 . W literaturze można jednak znaleźć informacje o próbach elektrodialitycznego odsalania wód podziemnych o stężeniu substancji rozpuszczonych na poziomie 36 g/dm^3 [56, 57]. Istnieje kilka czynników, które dają procesowi elektrodializy przewagę nad odsalaniem techniką odwróconej osmozy [36, 58]:

- znacznie wyższy stopień odzysku wody uzyskiwany w procesie elektrodializy i elektrodializy odwracalnej, który wynosi zwykle 80–90%, gdy standardowo proces odwróconej osmozy zapewnia odzysk wody na poziomie 65–75%;
- dzięki wyższej mechanicznej, termicznej i chemicznej stabilności membran do elektrodializy/elektrodializy odwracalnej, odsalanie można prowadzić przy wyższych wartościach pH, temperatury (do 50–70°C) i obecności w wodzie utleniaczy (zwłaszcza wolnego chloru, którego dopuszczalne stężenie w wodzie odsalanej metodą elektrodializy może wynosić nawet 1 mg/dm^3); z powodu mniejszej wrażliwości na wiele czynników membrany elektrodialityczne wykazują wyższą żywotność i ich wymiana konieczna jest co 7–10 lat; w przypadku procesu odwróconej osmozy długość życia membran mieści się zwykle w przedziale 5–7 lat;
- z uwagi na arkuszową konstrukcję stosu do elektrodializy istnieje możliwość ręcznego czyszczenia poszczególnych membran bez niebezpieczeństwa ich uszkodzenia czy pogorszenia właściwości; w przypadku komercyjnych modułów spiralnych lub z włókien kapilarnych wykorzystywanych w procesie odwróconej osmozy takiej możliwości nie ma;
- znacznie mniejsze wymagania odnośnie jakości wody surowej, związane z niższą podatnością membran elektrodialitycznych na fouling, czyli blokowanie wskutek zanieczyszczenia substancjami organicznymi bądź nieorganicznymi (systemy elektrodializy odwracalnej pracują przy wartości SDI (*Silt Density Index*) na poziomie 12, gdy w przypadku odwróconej osmozy wymagane jest obniżenie tego indeksu do około 3); skutkuje to mniej rozbudowanym układem wstępnego oczyszczania wody, niższymi nakładami na przygotowanie surowca do odsalania oraz niższymi kosztami chemikaliów stosowanych w czasie procesu – zwłaszcza w przypadku elektrodializy odwracalnej (w przypadku odwróconej osmozy koszt wstępnego przygotowania wody może stanowić nawet 50% wszystkich kosztów eksploatacyjnych i poza standardową filtracją obejmuje zwykle dodatkowe procesy: koagulację, sorpcję na węglu aktywnym, filtrację przez elementy porowate).

Elektrodializę (ED) wykorzystuje się w procesach odsalania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertów na niekonwencjonalnych złożach w USA (Barnett Shale, Fayetteville Shale, Haynesville Shale, Marcellus Shale). W wyniku przeprowadzonego procesu elektrodializy uzyskano obniżenie stałych substancji rozpuszczonych (TDS) do poziomu 2000 ppm, ponadto redukcję metali ciężkich w granicach: 97–98%, VOC_s – 95–97% (VOC_s – *Volatile Organic Compounds* – lotne związki organiczne). Zastosowanie elektrodializy w procesach odsalania jest ograniczone wyjściową zawartością TDS (do 22 g/dm³). Zastosowanie połączenia elektrodializy (ED) z odwróconą osmozą (RO) umożliwia prowadzenie procesu odsalania w odpadzie przy stężeniu soli na poziomie 50 g/dm³. Usunięcie zanieczyszczeń (TDS) kształtuje się wtedy na poziomie 99% [59].

2.5. Metody termiczne

Metody termiczne oparte są na: wielostopniowym odparowaniu równowagowym (*Multi-Stage Flash* – MSF), destylacji wielokrotnej (*Multiple-Effect Distillation* – MED), destylacji przez sprężone pary (*Vapour Compression Distillation* – VC). Proces MED oparty jest na podgrzewaniu wstępnym polegającym na transporcie ciepła do wody surowej podczas kondensacji pary w serii wyparek (wymienników ciepła), a następnie odparowaniu solanki w podgrzewaczu z wykorzystaniem dostępnych źródeł energii. Podgrzana solanka wprowadzana jest do komory chłodzącej, gdzie panuje ciśnienie niższe niż ciśnienie w podgrzewaczu solanki. Powoduje to nagłe wrzenie solanki i wytworzenie pary wodnej. Tylko niewielka część wody przechodzi w stan pary na pojedynczym stopniu odparowania, dlatego proces jest powtarzany w kolejnych stopniach, przy coraz niższym ciśnieniu, aż do ochłodzenia solanki. Wytworzona para wodna kondensuje na rurkach doprowadzających solankę (wstępne podgrzewanie solanki na wyparkach), a następnie w postaci wody jest odbierana z układu. Instalacje MSF mogą zawierać od 4 do 40 stopni (wyparek), ale najczęściej stosuje się 18–25 stopni [60].

Proces destylacji wielokrotnej (MED) różni się od MSF jedynie szczegółami prowadzenia odparowania. Solanka po ostatnim stopniu podgrzewania wstępnego jest wprowadzana do poszczególnych wyparek. Woda z podgrzewacza ogrzana do temperatury wrzenia jest nastrzykiwana na powierzchnię wymiennika. Pierwszy stopień odparowania jest ogrzewany strumieniem pary np. z turbiny parowej. Para wodna po odparowaniu solanki jest używana do podgrzewania kolejnego stopnia odparowania, gdzie następuje jej kondensacja [61].

Główną zaletą procesu MSF jest łatwość i niezawodność eksploatacyjna. Proces MSF jest niewrażliwy na początkowe stężenie soli w wodzie surowej i obecność innych substancji rozpuszczonych. Odsolona woda jest praktycznie czysta, pozbawiona soli (poniżej 50 mg/dm^3), a koszt odsolenia 1 m^3 wody kształtuje się na poziomie 1,0–1,4 USD.

Procesy sprężania pary (VC) obejmują: częściowe odparowanie wody, sprężenie pary w kompresorze mechanicznym lub termicznym i jej kondensację w rurowym wymienniku ciepła, uwalniającym energię, która jest przekazywana do surowej wody [27, 29]. Przy założeniu, że odsalaniu poddajemy zanieczyszczoną wodę w ilości 1 mln m^3 o mineralizacji (TDS) 100 000 ppm, to wówczas uzyskana pozostałość, którą należy w racjonalny sposób zagospodarować, będzie kształtować na poziomie 55 500 ton.

Metody termiczne są nieustannie modyfikowane i udoskonalane [34]:

- MSF**..... wzrost wydajności z 19 000 do 90 000 m^3 na dobę i temperatury od 90°C do 120°C , zastosowanie systemów hybrydowych MEE–TVC;
- MED**..... wzrost wydajności z 3800 do 22 700 m^3 na dobę i temperatury do 70°C , zastosowanie systemów hybrydowych TVC–MED;
- VC**..... wzrost wydajności do 3200 m^3 na dobę i redukcja energii do 6 kWh/m^3 .

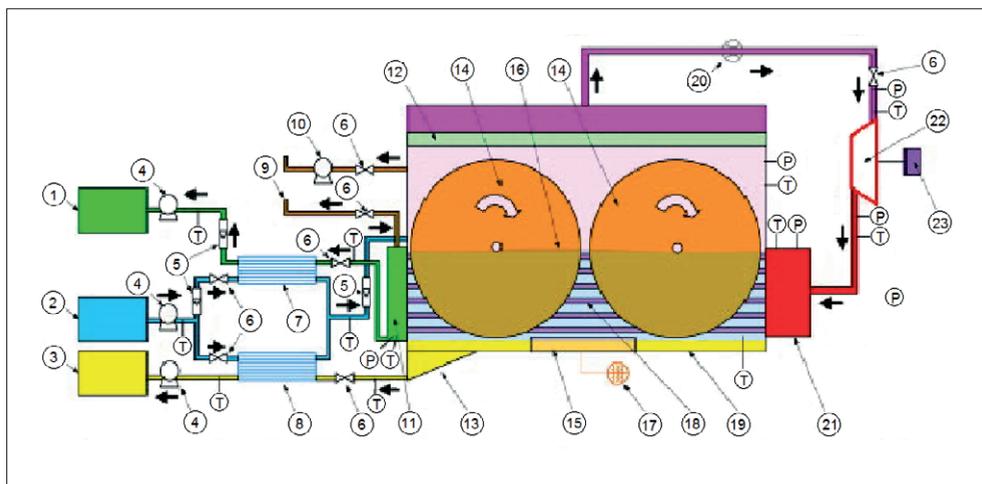
Wstępne wyniki doświadczalne dotyczące nowego systemu efektu kompresji par mechanicznych (MVC), w którym w parowniku ze skraplacza zastosowano wirujące dyski, zostały przedstawione w literaturze [62].

Eksperymenty w procesie systemu ECS-MVC przeprowadzono przy jego pojemności nominalnej $1,5 \text{ m}^3$ na dobę. Zawierał on dwa zestawy parowników wirujących, każdy składający się z ośmiu dysków o średnicy 1 m. Schemat ideowy układu jest przedstawiony na rys. 2.9.

Wydajność systemu oceniano na podstawie różnych wartości częstotliwości pracy sprężarki i temperatury parowania. Wykazano, że ciśnienie parownika i skraplacza wzrasta stopniowo przy stałej produkcji destylatu. Stwierdzono, że wskaźnik mocy zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury parowania, najwyższy kształtował się na poziomie 20,98.

Kolejnym procesem termicznym, w którym stosowane są membrany, jest destylacja membranowa (MD). Pozwala ona na odparowanie wody przez nieselektywną membranę liofobową, stanowiącą jedynie fizyczną barierę dla odparowywanego roztworu. Siłą napędową tego procesu jest różnica prężności par po obu stronach membrany spowodowana różnicą temperatur. Transport masy odbywa się w kierunku niższej temperatury [63]. MD może być stosowane do odsalania roztworów soli o wysokim stężeniu. Próżniowa destylacja membranowa (VMD) stanowi wariant MD, w którym niskie ciśnienie lub podciśnienie jest stosowane na stronie permeatu modułu membranowego. Ciśnienie permeatu może

być niższe niż ciśnienie nasycenia lotnych cząsteczek, co pozwala na ich oddzielenie od roztworu zasilającego, a kondensacja zachodzi na zewnątrz modułu membranowego w temperaturze niższej od temperatury otoczenia [64].

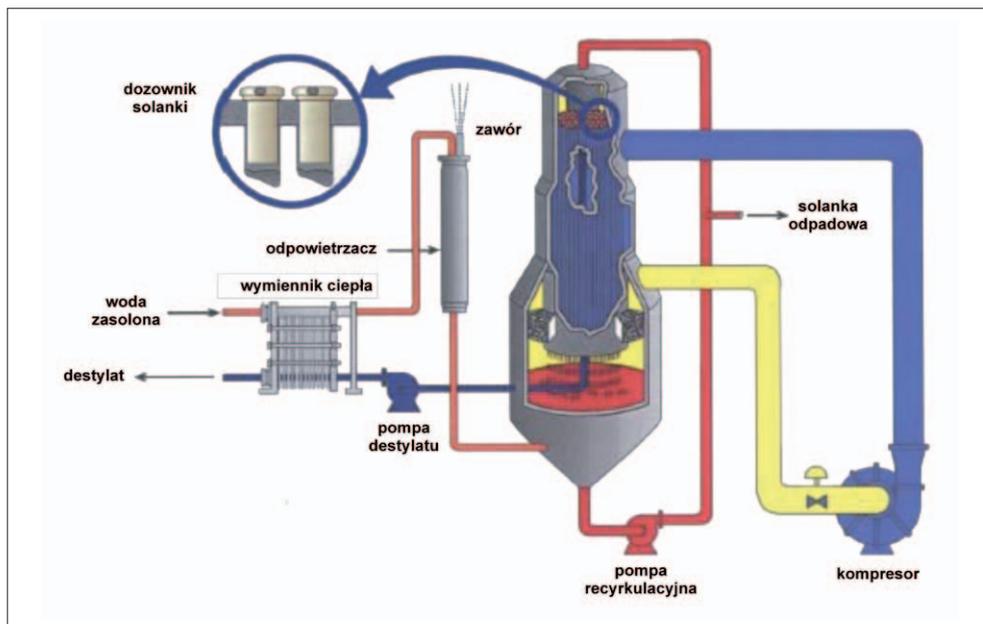


Rys. 2.9. Schemat ideowy wyparki ESC-MVC

Oznaczenia:

- 1) zbiornik oczyszczonej wody,
- 2) zbiornik surowca,
- 3) zbiornik koncentratu,
- 4) pompa,
- 5) przepływomierz,
- 6) zawór,
- 7) wymiennik woda czysta-ściek,
- 8) wymiennik koncentrat-ściek,
- 9) rura wydechowa par nieskroplonych,
- 10) pompa próżniowa,
- 11) kolektor zbiorczy,
- 12) demister,
- 13) syfon,
- 14) obrotowy dysk wyparki,

- 15) podgrzewacz,
 - 16) pomiar poziomu cieczy,
 - 17) regulator napięcia podgrzewacza,
 - 18) skraplacz,
 - 19) zbiornik główny,
 - 20) przepływomierz pary,
 - 21) rozdzielacz strumieni par,
 - 22) sprężarka par,
 - 23) regulator częstotliwości,
- MVC – wyparka z mechanicznym sprężaniem par,
 TVC – wyparka z termicznym sprężaniem par,
 ECS-MVC – odseparowany układ parownika i skraplacza



Rys. 2.10. Schemat działania pionowej wyparki ze spływającym filmem i kompresją pary (źródło: Ionics Inc.) [65]



Fot. 2.1. Układy termiczne (wyparki) stosowane w procesach odsalania wody przez firmy: a, b – Trilogy, c – Avara [31]

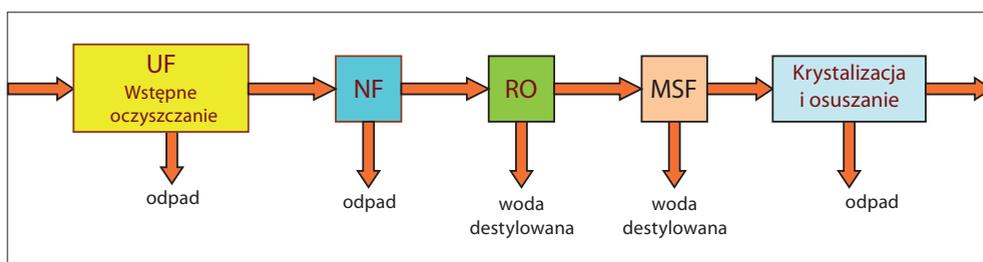
Obecnie metody termiczne, pomimo rozwoju technik membranowych, nadal znajdują szerokie zastosowanie do odsalania wód. Na fot. 2.1 przedstawiono układy wyparek oferowanych przez różne firmy. System wyparek firmy Trilogy cechuje się wysoką efektywnością i przepustowością odsalanej wody (od 100 m³ do 15 tys. m³ na dobę). Możliwe jest odsolenie wody o wysokiej zawartości TDS (300 g/m³) do poziomu mniejszego niż 300 ppm przy

temp. 46°C. Firma Avara oferuje natomiast przewoźne układy wyparek o przepustowości od 15 m³ do 15 tys. m³ na dobę [31].

Uzyskany po procesie odparowania odpad w postaci stałej (mieszanina soli z przewagą chlorków) może zostać wykorzystany gospodarczo, jeżeli nie znajdują się w nim zbyt duże ilości metali ciężkich czy substancji promieniotwórczych. Jeżeli w odpadzie są obecne metale ciężkie, a w szczególności substancje promieniotwórcze wymyte z formacji łupkowych, należy go traktować jako odpad niebezpieczny i utylizować zgodnie z obowiązującym ustawodawstwem dotyczącym utylizacji odpadów promieniotwórczych (rozporządzenie z dnia 3 grudnia 2002 r. w sprawie odpadów promieniotwórczych). MAEA (Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej) zaleca w przypadku odpadów niskoaktywnych składowanie ich na konwencjonalnych wysypiskach, natomiast w przypadku odpadów średnioaktywnych – na składowiskach geologicznych (np. wyeksploatowane kopalnie soli) lub na krajowych składowiskach odpadów promieniotwórczych. Odpady z procesu odsalania mogą być również przekazane do utylizacji wyspecjalizowanym firmom, które posiadają zezwolenia na ich likwidację.

2.6. Systemy hybrydowe

W nowoczesnych procesach odsalania na większą skalę stosuje się systemy hybrydowe, łączące zalety technik membranowych i metod termicznych. Koszt takich rozwiązań jest niższy niż każdego procesu oddzielnie. Ponadto hybrydowe systemy odsalania pozwalają na osiągnięcie większej elastyczności procesu, obniżenie zużycia specyficznych rodzajów energii (np. energii cieplnej), większą dyspozycyjność instalacji oraz lepsze zarządzanie zasobami wody i energii.



Rys. 2.11. Schemat odsalania wody w systemie hybrydowym: UF–NF–RO–MSF–krystalizacja

Najczęściej znajdują zastosowanie systemy hybrydowe, które łączą odwróconą osmozę z metodami termicznymi oraz z destylacją membranową, a także zastępują konwencjonalny system wstępnego oczyszczania wody mikrofiltracją (MF) lub ultrafiltracją (UF). Zaletą tych systemów jest efektywne wykorzystanie energii elektrycznej i wody odsolonej, zużytkowanie ciepła odpadowego instalacji MSF oraz możliwość zastosowania pary wodnej o niskim ciśnieniu wytworzonej w MSF do odgazowania wody przed wprowadzeniem na membrany [27, 29].

Badania prowadzone w celu połączenia próżniowej destylacji membranowej (VMD) z odwróconą osmozą (RO) pozwoliły na realizację procesu odsalania wody o stężeniu soli do 300 g/l. Przeprowadzono symulacje, w celu zbadania wydajności procesu dla strumienia wody morskiej o objętości 40 000 m³/dobę i o zasoleniu 38,9 g/l. Osiągnięto odzysk czystej wody na poziomie 40% dla samego VMD i do 89% przy połączeniu RO i VMD [34].

Do odsalania wód o niskiej zawartości soli stosowane są systemy hybrydowe, które obejmują wstępne etapy oczyszczania/zatężania solanek składające się z: ultrafiltracji – UF (wstępne oczyszczenie), nanofiltracji – NF (usuwanie kationów dwuwartościowych), odwróconej osmozy – RO (zatężanie solanek oraz uzyskiwanie wody destylowanej), wielostopniowego odparowania równowagowego – MSF (uzyskanie wody destylowanej i koncentratu solanki) oraz krystalizacji (uzyskanie soli w postaci stałej) [37, 66].

Na rysunku 2.12 zilustrowano wariant zagospodarowania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu złóż gazu z formacji łupkowych proponowany przez firmę Veolia, która oferuje systemy hybrydowe wykorzystujące metody termiczne (MSF) oraz technologię OPUS II [30]. Odsalanie wody zgodnie z technologią OPUS II obejmuje wstępne oczyszczenie wody w procesie ultrafiltracji (UF) z wykorzystaniem membran ceramicznych, a kolejnym etapem jest prowadzenie odwróconej osmozy (RO).

Korzyścią wynikającą z zastosowania recyklingu cieczy pozabiegowej jest ograniczenie poboru wód z ujęć wodociągowych oraz z rzek i jezior, a ponadto zmniejszenie ruchu samochodowego cystern związanego z wywożeniem wody odzyskanej po przeprowadzonym zabiegu hydraulicznego szczelinowania.

Zasadność wykorzystywania wysokosprawnych technologii odsalania wymaga jednak szczegółowego rozpoznania. Zastosowanie tych technologii powinno charakteryzować się efektywnością ekonomiczną i dbałością o środowisko naturalne [27]. Biorąc pod uwagę wysoki koszt odsalania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu oraz utylizacji suchej pozostałości po oczyszczaniu (zawierającej oprócz chlorków również bar, stront oraz inne metale ciężkie, a także substancje promieniotwórcze wymyte z formacji łupkowych), celowe wydaje się dążenie do ograniczenia ilości wody stosowanej w zabiegu szczelinowania, a następnie do jej recyklingu.

2.7. Zatłoczenie do górotworu

Tanią i efektywną metodą usunięcia cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu jest jej zatłoczenie do wyeksploatowanego złoża lub do izolowanych warstw chłonnych.

Do czynników bezpośrednio wpływających na proces zatłaczania można zaliczyć: porowatość i przepuszczalność ośrodka skalnego, zawartość zawiesin w zatłaczanej wodzie, mineralizację i skład chemiczny wody, wykształcenie litologiczne i zawartość minerałów ilastych w skałach zbiornikowych. W celu ochrony odwiertów zatłaczających i strefy przyodwiertowej przed kolmatacją należy przeprowadzić badania kompatybilności wody zatłaczanej z wodą wglębną i wstępnie usunąć z wody przeznaczonej do zatłaczania osady, zawiesiny i substancje ropopochodne (węglowodory).

Zatłaczanie cieczy pozabiegowej po szczelinowaniu do górotworu powinno opierać się na koncesji na zatłaczanie i magazynowanie odpadów płynnych (w tym również substancji promieniotwórczych, jeśli są obecne w odpadzie).

W przypadku zagospodarowania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu na skalę przemysłową problemem może być transport dużych ilości cieczy do odwiertów zatłaczających. Ponadto zatłoczenie kilkudziesięciu, a nawet kilkuset tysięcy m³ cieczy pozabiegowej wymaga zarówno znalezienia złóż o wysokiej chłonności i pojemności, do których będzie zatłaczana ciecz, jak i posiadania odpowiedniej infrastruktury pozwalającej na przygotowanie i zatłoczenie takiej ilości cieczy w określonym czasie.

2.8. Przekazanie do oczyszczalni ścieków

Przekazanie do licencjonowanych odbiorców jest najprostszą metodą zagospodarowania niewielkich ilości cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu przeprowadzonym na złożach niekonwencjonalnych. Należy zwrócić szczególną uwagę na zawartość takich substancji, do których usunięcia oczyszczalnie ścieków nie są przystosowane, albo które mogą zaburzyć przebieg oczyszczania (np. etap oczyszczania biologicznego). Do tych substancji można zaliczyć podwyższone zawartości substancji rozpuszczonych (TDS), metale ciężkie, substancje promieniotwórcze. Poważny problem przy przekazywaniu cieczy pozabiegowej do oczyszczalni ścieków stanowić może transport (samochodowy lub rurociągowy), zwłaszcza w przypadku większych ilości cieczy.

3. Metodyka analityczna

W celu określenia właściwości cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu pod kątem możliwości jej zagospodarowania oraz oszacowania skali zagrożeń dla środowiska, konieczne jest dysponowanie aparatem analitycznym pozwalającym na wykonywanie różnego rodzaju badań i analiz fizyko-chemicznych.

W zależności od metody zagospodarowania – czy to będzie częściowy odzysk, czy też oczyszczanie lub zatłaczanie do horyzontu chłonnego – powinny zostać wykonane podstawowe analizy fizyko-chemiczne pozwalające na ustalenie charakterystyki cieczy pozabiegowej, która umożliwi odpowiednie dostosowanie parametrów procesów technologicznych. Zakład Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych INiG – PIB dysponuje szerokim wachlarzem metod analitycznych, które pozwalają na wszechstronną ocenę jakości cieczy pozabiegowej oraz dokładne scharakteryzowanie rodzaju i zawartości niepożądanych zanieczyszczeń. Skróceniowo możliwości analityczne podstawowych parametrów wód, przedstawiono w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Wykaz stosowanych metod analitycznych opracowanych z wykorzystaniem norm

Rodzaj oznaczenia	Metoda	Sprzęt i aparatura
Odczyn	Potencjometryczna	pH-metr 330i
Potencjał redox		
Gęstość	Elektrometryczna	Gęstościomierz Anton Paar 35N
ChZT _(Cr)	Fotometryczna	Fotometr Dr Lange ISIS 9000

Rodzaj oznaczenia	Metoda	Sprzęt i aparatura
Sucha pozostałość	Wagowa	Waga analityczna Radwag WAA 220/C/2
Substancje nierozpuszczone		
Pozostałość po prażeniu		
Substancje ropopochodne TPH	Chromatograficzna w połączeniu z ekstrakcją do fazy stałej (SPE)	Chromatograf GC Perkin Elmer
Węgłany (CO_3^{2-}), Wodorowęglany (HCO_3^-)	Alkacymetryczne miareczkowanie	Zestaw do miareczkowania
Krzem, glin, chrom, ołów, mangan	Fotometryczna	Spektrofotometr Lambda 20
Jony: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}	Chromatografii jonowej	Chromatograf IC Sykam

3.1. Analiza anionów i kationów z wykorzystaniem chromatografii jonowej

Zakład Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych INiG – PIB jest w posiadaniu nowoczesnego chromatografu jonowego firmy Sykam. Został on skonstruowany w ten sposób, aby po odpowiednio dokonywanej zmianie konfiguracji istniała możliwość wykonywania szerokiego zakresu analiz zarówno kationów, jak i anionów. Dodatkową opcją jest jego wykorzystanie jako chromatografu HPLC w technice fazy odwróconej. Dzięki takiemu rozwiązaniu konstrukcyjnemu możliwości zastosowania chromatografu jonowego do wykonywania różnego rodzaju oznaczeń są bardzo szerokie.

W ramach prac związanych z badaniem możliwości zastosowania chromatografu jonowego do analiz składu wody z procesu odsalania został on przetestowany z poszczególnymi aplikacjami, w których stosowano kolumny do rozdzielania:

- anionów: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ,
- kationów jednowartościowych: Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ ,
- kationów wielowartościowych: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Pomimo tego, że nowo zakupione kolumny chromatograficzne, będące na wyposażeniu chromatografu jonowego, zawierały w materiałach informacyjnych propozycje fizyko-chemicznych parametrów dotyczących wykonywania analiz z wykorzystaniem chromatografii jonowej, niezbędna okazała się ich modyfikacja z uwagi na mało precyzyjny rozdział pików chromatograficznych. W tym celu w oparciu o dane literaturowe oraz wyniki własnych prac analitycznych zoptymalizowano warunki oznaczania poszczególnych grup jonów z wykorzystaniem chromatografu jonowego.

Każda testowana aplikacja oznaczania jonów wymagała sporządzenia krzywych kalibracyjnych. Do ich przygotowania stosowano certyfikowane roztwory wzorcowe firmy Spectracer. Stężenia podstawowe analizowanych składników, z których przygotowywano roztwory robocze do wyznaczenia krzywych kalibracyjnych poszczególnych grup jonów, wynosiły $1,000 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$.

Badania mające za zadanie dobór optymalnych warunków rozdziału poszczególnych grup jonów podczas chromatograficznych oznaczeń obejmowały następujące zmienne parametry:

- dobór rodzaju i stężenia solwentów (eluent, reagent),
- szybkość przepływu solwentów (eluent, reagent),
- temperaturę bloku kolumn.

Optymalizację temperatury kolumny przeprowadzono w zakresie od 30°C do 70°C. Na podstawie otrzymanych wyników wnioskować można, że retencja badanych związków malała ze wzrostem temperatury kolumny. Za optymalną temperaturę uznawano tę, przy której uzyskiwano maksymalne skrócenie czasów retencji analitów przy jednoczesnym poprawnym ich rozdzieleniu. Zastosowanie wyższych temperatur kolumny powodowało zmniejszenie szerokości pików, wzrost ich wysokości, co w konsekwencji wpływało na poprawę selektywności i czułości danej metody.

Ogólnie zalecaną zasadą jest stosowanie prekolumny przed kolumną separacyjną, która powinna być upakowana neutralnym materiałem adsorpcyjnym. Prekolumna nie tylko umożliwia filtrację mechaniczną, ale też wiąże składniki powodujące interferencje. Materiał prekolumny powinien być wymieniany po 150–300 iniekcjach. Kartridże prekolumny powinny być pakowane materiałem prekolumnowym w warunkach niskiej wilgotności.

Prawidłowe przygotowanie chromatografu jonowego do pracy gwarantuje uzyskiwanie powtarzalnych wyników analizy. W tym celu po włączeniu chromatografu i uruchomieniu pompy należy wykondycjonować układ, co wiąże się z jego przemywaniem odpowiednio dobranym eluentem przez około 10–30 minut. Kondycjonowanie należy prowadzić do momentu uzyskania stabilnej linii bazowej.

Objętość zastosowanej pętli nastrzykowej powinna stanowić kompromis pomiędzy granicami wykrywalności jonów analitu a wpływem matrycy próbki na jakość rozdzielania oraz żywotność kolumny analitycznej. Dla rutynowych oznaczeń (np. wody niskozmieszczanej) zaleca się, aby objętość ta była niewielka (np. 20 μl). Zwiększenie objętości nastrzyku powoduje wprowadzenie do kolumny nie tylko większej ilości jonów analitu (co jest korzystne, ponieważ poprawia wykrywalność), ale także większej ilości zanieczyszczeń, co powoduje szybsze pogorszenie charakterystyki rozdzielania uzyskiwanego na kolumnie [67].

3.1.1. Chromatograficzne oznaczanie anionów: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}

Podczas oznaczania anionów z wykorzystaniem reakcji supresji i detekcji przewodności w systemie chromatografu wymagane są: pompa HPLC, detektor przewodności, jednostka supresorowa, neutralna prekolumna, kolumna rozdzielcza do anionów. Jako optymalne warunki analityczne, podczas chromatograficznych analiz anionów wykonywanych na chromatografii Sykam (w odpowiednich konfiguracjach systemu), przyjęto: kolumnę – LCA A14 (pH pracy kolumny: 1–14); eluent – 5 mM Na_2CO_3 + 0,2% modyfikatora (4-hydroksybenzonitryl); natężenie przepływu eluentu – 1,5 ml/min, temperaturę – 70°C; ciśnienie – 3,0 MPa; objętość nastrzyku – 50 μl ; detekcję konduktometryczną z tłumieniem przewodnictwa; zakres pomiarowy – 100 μS ; roztwór regeneracyjny – 0,2 M H_2SO_4 ; roztwór płuczący – H_2O .

Zastosowano wodny roztwór węglanu sodu, który jest jednym z najpopularniejszych eluentów wykorzystywanych w chromatografii jonowej z tłumieniem przewodnictwa do rozdzielania i oznaczania nieorganicznych anionów. Jest to eluent tani i bezpieczny w użytkowaniu, wymaga jednak zastosowania dodatku modyfikatora, którym jest 4-hydroksybenzonitryl.

Do oznaczania anionów w roztworach wodnych za pomocą chromatografu jonowego zastosowano 3-punktową kalibrację systemu analitycznego.

Podczas oznaczania anionów z wykorzystaniem chromatografii jonowej z tłumieniem przewodnictwa tuż przed pikiem jonów fluorkowych na chromatogramie pojawia się tzw. pik nastrzykowy. Jest to pik o polaryzacji ujemnej, a jego obecność związana jest z faktem, że podczas przepływu eluentu przez kolumnę analityczną jony eluentu oddziałują z grupami funkcyjnymi w wymienniczu jonowym. W momencie wstrzyknięcia próbki proces ten zostaje przerwany, co powoduje pojawienie się pików nastrzykowych na chromatogramie. Pik ten może wpływać na jakość oznaczania jonów najszybciej wymywanych z kolumny

(fluorki), a w skrajnych przypadkach – wręcz uniemożliwić ich oznaczanie. Wszystkie procedury analityczne prowadzące do uzyskania wyników powinny być tak opracowane, aby sposób ich wykonania był udokumentowany i możliwy do odtworzenia.

W celu przetestowania metody chromatograficznego oznaczania anionów w roztworze wodnym wykonano serię analiz, posługując się mieszaninami wzorcowymi zawierającymi oznaczane aniony. Zastosowano mieszaninę anionów o składzie: $F^- = 5 \text{ mg/dm}^3$, $Cl^- = 5 \text{ mg/dm}^3$, $NO_2^- = 10 \text{ mg/dm}^3$, $Br^- = 10 \text{ mg/dm}^3$, $NO_3^- = 10 \text{ mg/dm}^3$, $PO_4^{3-} = 10 \text{ mg/dm}^3$, $SO_4^{2-} = 20 \text{ mg/dm}^3$. Dla mieszaniny anionów wykonano 10 analiz i na podstawie uzyskanych wyników obliczono średnie wartości stężeń, odchylenie standardowe oraz względne odchylenie standardowe [%] dla poszczególnych anionów. Testowany układ chromatograficzny jest stabilny, czego dowodem jest fakt, że żaden z uzyskanych wyników analiz anionów nie odbiega o więcej niż trzykrotną wartość odchylenia standardowego od wartości średniej. Obliczone wartości względnego odchylenia standardowego, które są miarą precyzji metody analitycznej, zawierają się w granicach od 1,684% do 3,323%.

3.1.2. Chromatograficzna analiza jonów amonowych i metali alkalicznych

Metale alkaliczne rozdzielane są eluentem o charakterze kwasowym. Przewodnictwo kwasów w porównaniu z ich solami jest dość wysokie; dlatego dodatkowa reakcja supresji nie jest konieczna. Oznaczanie tej grupy kationów realizowane jest z wykorzystaniem pośredniej detekcji przewodności, ponieważ eluent (kwas) posiada wyższą przewodność niż jego sól. Dlatego kationy wykrywane są jako negatywne piki sygnału. Zgodnie z zasadą, że systemy zbierania danych nie mogą ilościowo dobrze oceniać pików negatywnych, kationy oznaczane są z funkcją odwrócenia (*Reverse*) na detektorze konduktometrycznym. Po uruchomieniu funkcji *Reverse* odwracana jest polaryzacja sygnału na wyjściu detektora. Podczas oznaczania jonów: litu, sodu, amoniaku i potasu, pojawił się problem z nakładaniem się pików amoniaku i potasu. Dodatek metanolu do eluentu spowodował nieznaczne wydłużenie czasów retencji rozdzielanych jonów przy jednoczesnym poprawnym rozdzielaniu wszystkich oznaczanych kationów. Specyfiką wykonywania oznaczeń na kolumnie LCA K016 jest okresowa jej regeneracja, przeprowadzana w przypadku pogorszenia się rozdziału pików na podstawie wizualnej oceny otrzymanego chromatogramu. Regenerację kolumny wykonuje się poprzez zaaplikowanie do zaworu nastroikowego 100 μl 1M HNO_3 .

Jako optymalne warunki analityczne, podczas analiz chromatograficznych kationów jednowartościowych, wykonywanych na chromatografie Sykam (przy odpowiedniej konfiguracji systemu), przyjęto: kolumnę – LCA K016 (pH pracy kolumny: 1–9); eluent –

4 mM HNO₃: CH₃OH (7:3); przepływ eluentu – 1,0 ml/min; temperaturę kolumny – 50°C; ciśnienie – mniejsze niż 11,0 MPa; detekcję konduktometryczną; objętość nastrzyku – 20 µl (50 µl z poszerzeniem pików); zakres pomiarowy – 30 µS (*Reverse*).

Do sporządzenia krzywej kalibracyjnej zastosowano roztwory wzorcowe analizowanych jonów. Krzywe kalibracyjne dla poszczególnych kationów (zawartych w mieszaninach wzorcowych) będące wykresem zależności pola powierzchni pików chromatograficznego w funkcji stężenia oznaczanego kationu sporządzono, wykorzystując oprogramowanie Clarity DataApex. Podczas oznaczania jonu amonowego i kationów metali alkalicznych z zastosowaniem pośredniej detekcji konduktometrycznej wskazania detektora wykazują liniowość w szerokim zakresie.

W celu przetestowania metody chromatograficznego oznaczania kationów: Li⁺, Na⁺, NH₄⁺ oraz K⁺ w roztworze wodnym wykonano serię analiz, posługując się mieszaninami wzorcowymi zawierającymi oznaczane kationy o stężeniu 10 mg/dm³ każdy. Dla sporządzonego roztworu wykonano 10 analiz. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono średnie wartości stężeń oraz odchylenie standardowe i względne odchylenie standardowe dla poszczególnych kationów. Testowany układ chromatograficzny jest stabilny, czego dowodem jest fakt, że żaden z otrzymanych wyników analizy kationów nie odbiega o więcej niż trzykrotną wartość odchylenia standardowego od wartości średniej. Obliczone wartości względnego odchylenia standardowego, które są miarą precyzji metody analitycznej, zawierają się w granicach od 2,020% do 3,695%.

3.1.3. Chromatograficzna analiza metali przejściowych

Do oznaczenia metali przejściowych niezbędna jest derywatyżacja rozdzielonych kationów. W tym celu roztwór derywatyżacyjny jest ciągle dostarczany do celi derywatyżacyjnej przez element T-kształtny umiejscowiony za kolumną rozdzielczą. W celi reakcyjnej kationy tworzą kompleksy barwne, które mogą być dalej wybiórczo wykrywane detektorem fotometrycznym.

Większość metali, takich jak: Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cd, Fe, Mn, U, Y oraz lantanowce, może być oznaczana roztworem derywatyżacyjnym, którym jest 4-(2-pirydyl-(2)-azo)rezorcynol (PAR). W przypadku zastosowania jako reagenta soli Zn-PAR można dodatkowo oznaczyć metale II grupy układu okresowego, takie jak: wapń, magnez, stront i bar.

Aby przeprowadzić oznaczenie metali przejściowych oraz wapnia i magnezu metodą chromatograficzną z detekcją fotometryczną, wymagane jest użycie w systemie takich elementów, jak: pompa HPLC, pompa derywatyżacyjna (dozowania reagenta), prekolumna, kolumna separacyjna LCA K02, reaktor postkolumnowy Zn-PAR z elementem T-kształtnym

oraz detektor UV/Vis. Warunki analityczne: kolumna – LCA K02; eluent – 0,1 M kwas winowy – pH 2,95 (skorygowane za pomocą NaOH); reagent – 1 mM, 0,5 mM Zn-PAR w 4-proc. wodorotlenku amonu – pH 11,1 (skorygowane za pomocą HCl); przepływ eluentu – 1,2 ml/min; przepływ reagentu – 0,3 ml/min; detekcja – UV/Vis, $\lambda = 500$ nm; objętość nastrzyku – 50 μ l; temperatura kolumny – 30°C.

Do sporządzenia krzywej kalibracyjnej zastosowano roztwory wzorcowe analizowanych jonów w stężeniach: 0,5, 5 i 10 mg/dm³. Przeprowadzony rozdział kationów na kolumnie LCA K02 wykazał stabilność wskazań w zakresie od 50 μ g do 10 mg/dm³. Na podstawie przeprowadzonych chromatograficznych oznaczeń roztworów wzorcowych jonów metali przejściowych sporządzono (wykorzystując oprogramowanie Clarity DataApex) krzywe kalibracyjne dla poszczególnych kationów, będące wykresami zależności pola powierzchni piku chromatograficznego w funkcji stężenia oznaczanego kationu.

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono średnie wartości stężeń, odchylenie standardowe oraz względne odchylenie standardowe [%] dla poszczególnych kationów.

Testowany układ chromatograficzny jest stabilny, czego dowodem jest fakt, że żaden z otrzymanych wyników analizy kationów nie odbiega o więcej niż trzykrotną wartość odchylenia standardowego od wartości średniej. Obliczone wartości względnego odchylenia standardowego, które są miarą precyzji metody analitycznej, zawierają się w granicach od 2,074% do 3,548%.

3.2. Metodyki chromatograficznego oznaczania zanieczyszczeń ropopochodnych

3.2.1. Oznaczanie zawartości węglowodorów alifatycznych

Zastosowanie metodyki chromatograficznego oznaczania substancji ropopochodnych w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu wymaga przeprowadzenia węglowodorów alifatycznych do innej matrycy oraz zwiększenia ich stężenia. Dogodną i dokładną metodą zateżenia substancji ropopochodnych bezpośrednio z wody jest ekstrakcja na złożu sorpcyjnym do fazy stałej (*Solid Phase Extraction – SPE*).

Procedura ekstrakcji do fazy stałej składa się z następujących po sobie etapów, wśród których można wyróżnić [68]:

- kondycjonowanie złoża (dwukrotne przemywanie warstwy sorpcyjnej kolumnienki metanolem w dawkach po 3 cm³, a następnie przepłukanie

złoża 2 porcjami wody destylowanej po 2 cm³) przeprowadza się w urządzeniu Flash Master Personal, nie dopuszczając do wyschnięcia złoża;

- zateżenie próbki na złożu sorpcyjnym kolumnienki SPE przy skorygowanym odczynie (pH fazy wodnej), dla którego (na podstawie badań dla kolumnienki z fazą fenylową) przyjęto wartość pH = 5,0;
- elucję zaadsorbowanych zanieczyszczeń ropopochodnych z kolumnienek SPE za pomocą dichlorometanu, którego wybór podyktowany był jego czasem retencji w analizie chromatograficznej (wylimitowanie interferencji z pikami analizowanych węglowodorów) oraz efektywnością wymywania substancji ropopochodnych (89,9%);
- oczyszczanie ekstraktu substancji ropopochodnych ze związków polarnych na kolumnie z wypełnieniem Florisil;
- zateżenie ekstraktu do poziomu stężenia powyżej granicy oznaczalności stosowanej metody analitycznej przy pomocy aparatu Kunderna-Danischa.

Analiza chromatograficzna, mająca na celu identyfikację analitów oraz ilościowe oznaczenie poszczególnych składników i sumarycznej zawartości węglowodorów ropopochodnych (TPH), wykonana została na chromatografie Clarus 500 GC firmy Perkin Elmer z kolumną kapilarną DB (30 m x 0,53 mm) firmy Panalytica. Parametry pracy chromatografu: temperatura detektora FID – 300°C, temperatura inżektora PPS – 250°C, gaz nośny – hel (15 ml/min), program temperaturowy: 28°C – przebieg izotermiczny przez 1 min, 28–250°C – przyrost temperatury 10°C/min, 250°C – przebieg izotermiczny przez 20 min.

Analizę ilościową (nC₆–nC₄₄, pristan, fitan, TPH) wykonano w oparciu o wzorce kalibracyjne firm Supelco i Restek, które posłużyły do sporządzenia krzywych kalibracyjnych w programie TurboChrom 6.1.

3.2.2. Chromatograficzna metodyka oznaczania węglowodorów monoaromatycznych (BTEX)

Do oznaczenia zawartości BTEX w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelnieniu opracowano metodykę analityczną z wykorzystaniem chromatografu gazowego Clarus 500 w połączeniu z przystawką HeadSpace TurboMatrix 16 [69].

Próbkę zanieczyszczonych ścieków w ilości 10 ml umieszczono w ampułce, którą następnie zakapslowano i umieszczono w autosamplerze przystawki. Próbkę przed analizą

wygrzewano przez okres 10 min w temperaturze 80°C. Po uzyskaniu równowagi termodynamicznej pomiędzy fazą wodną i fazą gazową w zamkniętym naczyniu ampulka była napełniana gazem nośnym (helem). Następnie za pomocą igły dozującej była pobierana próbka zdesorbowanych analitów gazowych, którą przez linię transferową przenoszono do inżektora chromatografu.

Krzywe kalibracyjne do oznaczenia zawartości węglowodorów aromatycznych wykonano w programie TurboChrom 6.1. na podstawie analiz certyfikowanych mieszanin wzorcowych zawierających benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny w dichlorometanie.

Analizę chromatograficzną wykonywano na chromatografie Clarus 500 firmy Perkin Elmer przy następujących parametrach: temperatura inżektora $T_{inz} = 200^{\circ}\text{C}$; temperatura detektora $T_{det} = 280^{\circ}\text{C}$; kolumna RT-TCEP 60 m x 0,25 μm ; przebieg temperaturowy pieca: 60°C – przebieg izotermiczny przez 5 min, przyrost temperatury od 60°C do 100°C z szybkością 5°C/min, 100°C – przebieg izotermiczny przez 10 min.

3.2.3. Chromatograficzna metodyka oznaczania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA)

W celu chromatograficznego oznaczenia WWA w ściekach zastosowano metodę polegającą na zatężeniu substratów bezpośrednio ze ścieków metodą ekstrakcji ciągłej na złożu sorpcyjnym (*Soil Phase Extraction – SPE*). Procedura obejmuje następujące etapy [68]:

- przygotowanie próbki polegające na dodaniu 12 mg hyaminy 1622 do 1 dm³ ścieków;
- kondycjonowanie kolumnienki – 500 mg Amino/1000 mg oktadecyl (SPE Bakerbond PAH Aqua) poprzez przemycie rozpuszczalnikami:
 - » 1 x 4ml cykloheksanu,
 - » 1 x 4 ml dichlorometanu;
- przepuszczanie próby wody przez kolumnienkę SPE Bakerbond PAH-Aqua z prędkością 3–4 krople na sekundę;
- przeprowadzenie elucji za pomocą rozpuszczalników (každorazowo czas przepływu – około 10 min):
 - » 2 x 3 ml dichlorometanu,
 - » 1 x 2 ml dichlorometanu;
- zatężenie ekstraktu do poziomu stężenia powyżej granicy oznaczalności stosowanej metody analitycznej w strumieniu azotu w temperaturze 37°C przy pomocy aparatu Kunderna-Danischea.

Analizę chromatograficzną umożliwiającą oznaczenie 16 WWA, sumarycznej zawartości WWA oraz hopenanu wykonano na chromatografie Clarus 500 GC firmy Perkin Elmer, wyposażonym w kolumnę kapilarną RTX-440, przy programie temperaturowym: 40°C – przebieg izotermiczny przez 2 min, 40–240°C – przyrost temperatury 30°C/min, 240–320°C – przyrost temperatury 8°C/min, 320°C – przebieg izotermiczny przez 10 min.

3.3. Testy toksykologiczne

Do tej pory w przemyśle wydobywczym ropy i gazu szkodliwy wpływ wód złożowych i ścieków na środowisko naturalne określano jedynie na podstawie analiz chemicznych zawartości głównych składników mineralnych (np. chlorki, siarczany, żelazo, wapń, magnez, bar, substancje rozpuszczone itp.) i ropopochodnych (TPH, fenole, BTEX, WWA) oraz parametrów fizyko-chemicznych i wskaźników takich, jak: odczyn (pH), chemiczne (ChZT) i biologiczne (BZT) zapotrzebowanie na tlen, przewodność, mętność itp. Takie dane analityczne, ze względu na słabo poznane działanie środków chemicznych na poszczególne grupy organizmów, niewiele mówią o możliwych szkodliwych oddziaływaniach wód złożowych (oraz innych ścieków i odpadów) na organizmy żywe. Dodatkowo sprawę komplikuje znaczne zróżnicowanie zarówno stężeń, jak i rodzajów poszczególnych zanieczyszczeń występujących w wodach złożowych, a także możliwość zachodzenia interakcji pomiędzy substancjami toksycznymi a biotycznymi i abiotycznymi czynnikami środowiska. Przeprowadzenie badań wpływu zanieczyszczeń emitowanych przez przemysł naftowy do środowiska naturalnego wiązało się z wysokimi kosztami i wymagało posiadania dobrze wyposażonego laboratorium biologicznego oraz utrzymywania hodowli organizmów testowych [70].

Od kilku lat na rynku dostępne jest nowe rozwiązanie problemu określania toksyczności wód dla środowiska naturalnego – zminiaturyzowane testy (mikrobiotesty) z wykorzystaniem bioindykatorów, czyli żywych mikroorganizmów, jako wskaźników toksyczności. Pionierskie prace nad rozwojem mikrobiotestów zostały przeprowadzone przez prof. Guido Persoone i współpracowników w Laboratorium Badań Biologicznych nad Zanieczyszczeniami Wodnymi na Uniwersytecie w Ghent, a następnie w firmie MicroBioTests Inc. we współpracy z naukowcami z kilku laboratoriów z różnych krajów, w tym Polski [71, 72].

Jeszcze kilka lat temu wykonanie testu toksykologicznego bezpośredniego kontaktu wymagało prowadzenia stałej hodowli organizmów testowych. Wiązało się to z koniecznością posiadania dobrze wyposażonego i wyspecjalizowanego laboratorium,

które potrafiło zapewnić odpowiednie warunki hodowli i zabezpieczyć mikroorganizmy przed skażeniem, chorobami i mutacjami. Stosowano różne systemy oceny toksyczności opierające się na badaniach ścieków, osadów i gleby, z których można wymienić: pT [73], PEEP [74], PAF [75] i SED-TOX [76]. Wszystkie te systemy wymagały prowadzenia generującej wysokie koszty hodowli organizmów testowych (w wyspecjalizowanych i dobrze wyposażonych laboratoriach biologicznych) i nie zostały zaakceptowane na poziomie międzynarodowym.

Obecnie mikrobiotesty typu *toxkit* wykorzystują organizmy testowe, przechowywane nawet przez długi czas, w stadium uśpienia lub unieruchomienia (formy kryptobiotyczne), które po przeprowadzeniu prostej procedury uwolnienia mogą być prawie natychmiast wykorzystane do przeprowadzenia testu. Dzięki takiej formie organizmy o jednakowych rozmiarach i w jednakowym wieku są dostępne na żądanie bez konieczności posiadania wyspecjalizowanej aparatury, infrastruktury i wiedzy koniecznych do prowadzenia hodowli organizmów testowych. Żywy organizm jest swoistym odczynnikiem, wewnątrz którego zachodzą procesy biochemiczne, a ich rezultatem są obserwowane symptomy: zmiany morfologiczne ciała, choroby, a w końcu śmierć. Bioindykacja może dostarczać znacznie więcej istotnych informacji niż tylko ogólnych, liczbowych wyznaczników stanu ekosystemu [77–80].

Testy toksykologiczne pozwalają na jednoczesne określenie szkodliwego działania wszystkich substancji znajdujących się w badanej próbce na wybrane organizmy żywe, z uwzględnieniem interakcji zachodzących pomiędzy wszystkimi elementami badanego układu [81]. Mikrobiotesty typu *toxkit* zapewniają łatwość stosowania oraz odpowiednią czułość i powtarzalność wykonywanych badań [82–85].

Zastosowanie baterii bioindykatorów, które należą do różnych grup taksonomicznych (bakterii, pierwotniaków, skorupiaków, glonów i roślin wyższych) oraz reprezentują wszystkie poziomy troficzne (producentów, konsumentów i reducentów), pozwala na kompleksową ocenę stanu badanego środowiska [86].

W INiG – PIB od kilku lat trwają badania nad określeniem możliwości zastosowania testów toksykologicznych nowej generacji do określania rzeczywistej toksyczności wód złożowych i odpadów z przemysłu wydobywczego ropy i gazu. Wyniki dotychczasowych badań potwierdzają zasadność stosowania testów toksykologicznych podczas określania zagrożeń dla środowiska naturalnego stwarzanych przez wody złożowe i inne odpady [70]. Testy te umożliwiają wskazanie zmian toksyczności podczas prowadzenia procesów oczyszczania wód. Są także pomocne przy określaniu działań, które należy podjąć w przypadku przedostania się odpadów do środowiska naturalnego, aby zminimalizować zagrożenia stwarzane przez przemysł naftowy.

Obecność różnorodnych zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych i komunalnych oraz możliwość zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych substancjami toksycznymi, które nie są wymieniane w obowiązujących wykazach środków toksycznych, stwarza konieczność stosowania w badaniach własności toksycznych wód i odpadów testów toksykologicznych bezpośredniego kontaktu.

Poniżej (w tabelach 3.2–3.4) przedstawiono zestawienie zalecanych przez polskiego dystrybutora zastosowań poszczególnych testów biologicznych do analizy toksyczności wód słodkich, słonawych oraz odpadów ciekłych wraz z opisem typu, kryterium i czasu trwania testu oraz zastosowanym bioindykatorem (organizmem testowym) i jego poziomem troficznym [87].

Istnieje możliwość wyboru odpowiedniej „baterii” testów dla realizacji danego zadania, tzn. zastosowania takich rodzajów mikroorganizmów, które są właściwe dla badanego ekosystemu. W zależności od rodzaju testu oraz procedury możliwy jest pomiar oddziaływań typu ostrego lub krótkotrwałych chronicznych oraz badanie różnych reakcji testowych (śmiertelność, unieruchomienie, zahamowanie wzrostu, spadek luminescencji, zmniejszenie przyjmowania pokarmu) [88].

Tabela 3.2. Zestawienie testów toksykologicznych zalecanych do stosowania dla wód słodkich powierzchniowych i podziemnych oraz ścieków, odcieków i ekstraktów z osadów

Organizm	Nazwa testu	Typ testu	Kryterium testu	Czas trwania	Organizm testowy
Producenci					
Glony	Algaltokit F	krótkotrwały chroniczny	zahamowanie wzrostu	72 godz.	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>
Konsumenci					
Wrotki	Rotokit F	ostry	śmiertelność	24 godz.	<i>Brachionus calyciflorus</i>
	Rotokit short-chronic	krótkotrwały chroniczny	reprodukcja	48 godz.	<i>Brachionus calyciflorus</i>

Organizm	Nazwa testu	Typ testu	Kryterium testu	Czas trwania	Organizm testowy
Skorupiaki	Daphtokit F magna	ostry	unieruchomienie/ śmierć	24–48 godz.	<i>Daphnia magna</i>
	Daphtokit F pulex	ostry	śmiertelność	24 godz.	<i>Daphnia pulex</i>
	Ceriodaphtokit F	ostry	śmiertelność	24 godz.	<i>Ceriodaphnia dubia</i>
	Thamnotokit F	ostry	śmiertelność	24 godz.	<i>Thamnocephalus platyurus</i>
Destruenci					
Pierwotniaki	Protoxkit F	krótkotrwały chroniczny	zahamowanie wzrostu	24 godz.	<i>Tetrahymena thermophila</i>
Bakterie	Microtox/DeltaTox	ostry	spadek luminescencji	15–30 min	<i>Vibrio fischeri</i>

Tabela 3.3. Zestawienie testów toksykologicznych zalecanych do stosowania w przypadku zagrożenia wody pitnej (szybkie testy)

Organizm	Test	Typ testu	Kryterium testu	Czas trwania	Organizm testowy
Producenci					
Nie ma dostępnych testów opartych na producentach					
Konsumenti					
Skorupiaki	Rapidtoxkit	ostry	zmniejszenie przyjmowania pokarmu	15–60 min	<i>Thamnocephalus platyurus</i>

Organizm	Test	Typ testu	Kryterium testu	Czas trwania	Organizm testowy
Destruenci					
Bakterie	Microtox/DeltaTox	ostry	spadek luminescencji	5–30 min	<i>Vibrio fischeri</i>

Tabela 3.4. Zestawienie testów toksykologicznych zalecanych do stosowania do wód powierzchniowych słonawych i słonych, ścieków, odcieków i ekstraktów z osadów (w środowisku wód zasolonych)

Organizm	Test	Typ testu	Kryterium testu	Czas trwania	Organizm testowy
Producenci					
Glony	Marine Algaltoxkit	krótkotrwały chroniczny	zahamowanie wzrostu	72 godz.	<i>Phaeodactylum Tricornutum</i>
Konsumenci					
Skorupiaki	Artoxkit M	ostry	śmiertelność	24 godz.	<i>Artemia salina</i>
Wrotki	Rotokit M	ostry	śmiertelność	24–48 godz.	<i>Brachionus plicatilis</i>
Destruenci					
Bakterie	Microtox	ostry	spadek luminescencji	15–30 min	<i>Vibrio fischeri</i>

Wprowadzenie do powszechnego stosowania nowego typu mikrobiotestów toksykologicznych wymagało przeprowadzenia zakrojonych na szeroką skalę badań, które z jednej

strony pozwoliłyby na sprawdzenie możliwości zastosowania i powtarzalności wyników testów w różnorodnych układach pomiarowych i w różnych laboratoriach, a z drugiej strony umożliwiłyby opracowanie prostych kryteriów, które pozwolą na klasyfikację toksyczności badanych próbek. Badania takie, koordynowane przez Uniwersytet Ghent w Belgii, zostały podjęte przez grupę 10 krajów z Europy Środkowo-Wschodniej (w tym Polskę). W efekcie opracowany został system klasyfikacji toksyczności łatwiejszy w ocenie i znacznie tańszy niż inne, wcześniej stosowane metody, opierający się na wykorzystaniu baterii mikrobiotestów (niewymagających hodowli organizmów) i dopasowany do potrzeb monitoringu.

Nowy system oceny toksyczności [72] opiera się na następujących założeniach uzgodnionych pomiędzy uczestnikami programu:

- ze względu na: brak konieczności prowadzenia hodowli organizmów, łatwość użycia, wysoki poziom standaryzacji, niskie koszty, mikrobiotesty mają znacznie większe potencjalne zastosowanie niż konwencjonalne biotesty do łatwego i szybkiego systemu oceny toksyczności i monitoringu środowiska wodnego;
- zostały uzgodnione dwa systemy oceny/klasyfikacji, jeden – dla całościowego określenia stopnia skażenia środowiska naturalnego toksynami, drugi – dla ilościowej oceny toksyczności odpadów przed ich wprowadzeniem do środowiska wodnego;
- aby wprowadzić rozróżnienie pomiędzy systemami, system oceny wód naturalnych został nazwany „systemem klasyfikacji zagrożeń”, natomiast system oceny odpadów – „systemem klasyfikacji toksyczności”;
- odpowiadając na potrzebę praktycznego i łatwego stosowania oraz niskich kosztów, oba systemy zostały oparte na pakietach mikrobiotestów z krótkim czasem inkubacji, reprezentujących różne poziomy w łańcuchu troficznym; w związku z tym systemy oceny odpowiadają tylko na zagrożenia „ostre”;
- podobnie jak w przypadku badania osadów, oznaczenia dla wód naturalnych są prowadzone na próbkach nierozcieńczonych, a rezultaty wyrażane jako procent efektu toksycznego charakterystycznego dla każdego testu;
- dla odpadów wprowadzonych do środowiska wodnego wstępne testy (przesiewowe) prowadzi się na próbkach nierozcieńczonych; oznaczenia serii rozcieńczeń próbek są prowadzone w drugiej kolejności i obejmują wszystkie mikrobiotesty, które wykazały efekt wyższy niż 50% w próbce nierozcieńczonej; na tej podstawie obliczane są wartości $L(E)C_{50}$ i pochodne jednostek toksyczności TU (*Toxicity Units*);
- system oceny obejmuje 5 klas, począwszy od „braku ostrego zagrożenia/toksyczności” do wysokiego ostrego zagrożenia/toksyczności”;

- istotność wyników jest obliczana dla każdej klasy zagrożenia/toksyczności, aby wskazać ilościową istotność efektu w klasie.

Opracowane systemy klasyfikacji toksyczności mogą być stosowane do różnych próbek wód: rzecznych, podziemnych, przeznaczonych do spożycia, kopalnianych, odcieków, ścieków przemysłowych i komunalnych oraz próbek gleby. Do oceny jakości zarówno płynów stosowanych w zabiegach hydraulicznego szczelinowania złóż niekonwencjonalnych, jak i cieczy pozabiegowych po hydraulicznym szczelinowaniu zastosowano testy toksykologiczne wykorzystujące jako bioindykatory żywe organizmy.

Wyniki przeprowadzonych testów przedstawiane są w jednostkach toksyczności TU (*Toxicity Units*): $TU = [1/LC_{50}] \times 100$, gdzie LC_{50} oznacza 50% reakcji testowej (przeżyciowej).

Ocenę toksyczności cieczy oparto o skalę toksyczności próbek środowiskowych [72, 89]:

$TU < 1$	nietoksyczna,
$1 \leq TU < 10$	nisko toksyczna,
$10 \leq TU < 100$	toksyczna,
$100 \leq TU$	wysoko toksyczna.

Połączenie wyników analiz fizyko-chemicznych oraz analiz toksykologicznych, wykonanych z wykorzystaniem testów nowej generacji, w pełni pozwala na ocenę potencjalnego wpływu na środowisko zarówno płynów szczelinujących, jak i cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu. Ponadto uzyskane dane będą stanowiły podstawę do podjęcia decyzji o właściwym kierunku zagospodarowania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowych.

3.3.1. Test Microtox

Na szczególną uwagę zasługuje test Microtox, który powstał w 1979 r. w USA (był pierwszym testem bioindykacyjnym). Łączy on właściwą bioindykację z precyzją analityczną. Jako bioindykator zastosowane zostały bakterie luminescencyjne *Vibrio fischeri* (ISO 11348), które w normalnych warunkach zużywają około 10% metabolizmu na wytwarzanie światła. W obecności substancji toksycznych luminescencja obniża się wraz ze wzrostem toksyczności ogólnej próbki. W systemie transportu elektronów u tych bakterii enzym lucyferaza (monooksygenaza) katalizuje utlenianie zredukowanego substratu (zredukowanego mononukleotydu flawinowego, fosforanu ryboflawinowego lub dwunukleotydu flawinowo-adeninowego), a podczas tego procesu zachodzi luminescencja, która może być mierzona fotometrem. Pozostałe substraty uczestniczące w tej reakcji to tlen i aldehyd (dłu-

gołańcuchowy). W obecności substancji wpływających ujemnie na metabolizm komórkowy bakterie bardzo szybko reagują spadkiem luminescencji [79, 90–94].

Test Microtox umożliwia bezpośredni kontakt bakterii luminescencyjnych z próbką gleby, co pozwala na wykrycie nie tylko substancji rozpuszczalnych w wodzie, ale także związków lipofilnych lub słabo rozpuszczalnych w wodzie. Test ten jest produkowany przez firmę SDI (USA) i rozprowadzany w Polsce przez firmę Tigret. Test może być dostarczany w kompletnych zestawach zawierających wszystkie potrzebne odczynniki i akcesoria, ale istnieje też możliwość zamówienia wybranych przez użytkownika pozycji. Zakupione liofilizowane bakterie mogą być przechowywane przez 1 rok w temperaturze -20°C i użyte do testu w każdej chwili po zawieszeniu w wodzie dejonizowanej.

Test przesiewowy wykonuje się wg standardowej procedury (SDI) z użyciem analizatora DeltaTox i liofilizowanych bakterii *Vibrio fischeri* (fot. 3.1). W naczyniach testowych umieszcza się nierozcieńczone próbki. Do próbek dodaje się 10-krotnie rozcieńczony wodny roztwór NaCl, aby dostosować ciśnienie osmotyczne do wymaganego przez bakterie luminescencyjne (2% NaCl). Próbki kontrolne stanowiły roztwory zalecane przez producenta testu. Następnie wprowadzano bioindykatory i przeprowadzano test wg standardowej procedury (SDI). Wykonywano po trzy powtórzenia dla każdej próbki. Po inkubacji (15 min) w każdej próbce odczytywano reakcję testową (PE). Wyniki podzielono na trzy kategorie:

- próbki nietoksyczne.....PE < 20%,
- próbki nisko toksyczne..... $20\% \leq \text{PE} < 50\%$,
- próbki toksyczne.....PE $\geq 50\%$.

Test zasadniczy przeprowadzono dla próbek, które w teście przesiewowym były toksyczne. W naczyniach testowych wykonywano szereg rozcieńczeń badanego materiału, stosując nietoksyczne roztwory zalecane przez producenta (płyny do rozcieńczeń). Wprowadzano bioindykatory i po określonym czasie inkubacji odczytywano reakcję testową dla każdego rozcieńczenia, korzystając z oprogramowania SDI. Wyniki toksyczności obliczono jako EC_{50} , czyli takie stężenie badanej próbki, które powoduje powstanie 50-proc. reakcji testowej – przeżyciowej (PE). Wartości toksyczności wyrażono w miligramach gleby na litr wody.

Dla lepszego zobrazowania wyników wartości EC_{50} przeliczono na jednostki toksyczności:

$$TU = \frac{100}{EC_{50}}$$

Skala toksyczności próbek środowiskowych w teście Microtox SPT [86] przedstawia się następująco:

TU < 1	brak istotnego efektu toksycznego	próbka nietoksyczna
1 ≤ TU < 25	istotny efekt toksyczny	próbka nisko toksyczna
25 ≤ TU < 100	istotny efekt toksyczny	próbka toksyczna
100 ≤ TU	istotny efekt toksyczny	próbka wysoko toksyczna



Fot. 3.1. Aparat DeltaTox do wykonywania oznaczeń (polowa wersja systemu Microtox) oraz luminescencja komórek bakterii *Vibrio fischeri* (fot. E. Nelson, L. Sycuro)

3.3.2. Test Daphtoxkit F magna

Badania toksyczności z wykorzystaniem skorupiaków *Daphnia magna* są jednymi z najczęściej stosowanych testów biologicznych [95–100]. Z tego powodu możliwe jest w pewnym zakresie porównywanie uzyskiwanych wyników z danymi posiadanymi przez inne laboratoria na całym świecie. Test Daphtoxkit F magna można otrzymać w formie kompletnych zestawów pozwalających na wykonanie badania (fot. 3.2). Organizmy testowe *Daphnia magna* dostarczane są przez producenta testu w postaci przetrwałych jaj chronionych chitynowymi kapsułkami nazywanymi efipiami. Mogą być one przechowywane w lodówce w temperaturze +4°C bez utraty ich żywotności.



Fot. 3.2. Składniki testu Daphtoxkit. Poniżej: skorupiak *Daphnia magna* (pcwww.liv.ac.uk/~stewp123/Research.htm) i wylęg młodych organizmów na płytce Petriego (www.tigret.eu)

W celu uwolnienia jajeczek z osłonek i doprowadzenia do wyklucia organizmów należy przenieść je do odpowiedniego środowiska (woda o odpowiednim stężeniu soli – standardowa pożywka, temperatura 20–22°C oraz oświetlenie o natężeniu 6000 luks), a następnie inkubować przez 3–4 dni. Dostarczane wraz z testem jaja *Daphnia magna* są produkowane w ściśle kontrolowanych warunkach, pozwalających na uzyskiwanie powtarzalnych wyników. Test Daphtoxkit F magna umożliwia określenie 24- i 48-godzinnej toksyczności ostrej oznaczanej w bezpośrednim kontakcie organizmów testowych z badaną próbką. Test może służyć do wykonywania zarówno badań przesiewowych próbek, jak i standardowych testów z rozcieńczeniami. Przenoszenie organizmów po wykluciu i wstępnym karmieniu odbywa się za pośrednictwem studzienki do płukania. Pozwala to na maksymalne ograniczenie ilości standardowej pożywki przenoszonej do dołków testowych (rozcieńczanie badanych próbek) oraz dokładne wyselekcjonowanie i przeliczenie organizmów. Do dołków testowych przenoszonych jest po 5 organizmów, które powinny wykazywać odpowiednią ruchliwość. Test wykonywany jest w 4 powtórzeniach dla każdej próbki lub każdego rozcieńczenia (wykonywana jest też próbka kontrolna). Po przeniesieniu organizmów do wszystkich dołków płytki testowej należy ją inkubować w ciemności. Po 24 godzinach i po 48 godzinach inkubacji można przystąpić do zliczania organizmów unieruchomionych/uśmierconych (nieporuszających się przez minimum 15 sekund). Obliczenia efektu toksycznego EC_{50} należy dokonać metodą graficzną przy użyciu załączonego arkusza.

Zastosowanie testu Microtox/DeltaTox (fot. 3.1) opartych na pomiarze zahamowania luminescencji bakterii *Vibrio fischeri* oraz Daphtoxkit F magna (fot. 3.2) (pomiar unieruchomienia skorupiaków *Daphnia magna*) zostało ujęte w Polskich Normach jako test do oznaczania jakości wody [101, 102].

3.3.3. Test Thamnotoxkit F

Zbliżonym pod kątem wykonania do testu Daphtoxkit F magna jest test Thamnotoxkit F. Test ten jest także dostarczany w formie kompletnych zestawów (fot. 3.3). Zasadniczą różnicę stanowią wykorzystane organizmy – skorupiaci *Thamnocephalus platyurus* – które charakteryzują się nieco inną (przeważnie wyższą) czułością na obecność toksykantów [79, 80, 103–107]. Organizmy dostarczane są w formie cyst. Test Thamnotoxkit F cechuje krótszy czas inkubacji do wylęgu organizmów (20–22 godziny w temp. 25°C) oraz niższe natężenie światła (3 000–4 000 luks). Do każdego dołka testowego przenoszonych jest po 10 organizmów. Każde z 5 rozcieńczeń (lub 5 próbek w teście przesiewowym) badane jest w trzech powtórzeniach (plus kontrola). Po przeniesieniu organizmów do dołków testowych następuje 24 godzinna inkubacja, a następnie odczytywane są wyniki – ilość uśmierconych

organizmów w każdym dołku. Stężenie toksyczne dla 50% organizmów (EC_{50}) kalkulowane jest metodą graficzną przy użyciu załączonego arkusza.



Fot. 3.3. U góry – składniki testu Thamnotoxkit F. Poniżej: *Thamnocephalus platyurus* i wylęg młodych organizmów na płytce Petriego (www.tigret.eu)

3.3.4. Test ryzyka środowiskowego MARA

Test MARA (Microbial Assay for Risk Assessment) to innowacyjny test oceny ryzyka środowiskowego, w którym system oceny toksyczności chronicznej próbek wykorzystuje jako bioindykatory dziesięć organizmów prokariotycznych (bakterie o różnej taksonomii) i jeden eukariotyczny (drożdże). Szczepy, które zastosowano w mikrobiologicznym teście MARA, to: *Microbacterium sp.*, *Brevundimonas diminuta*, *Citrobacter freundii*, *Comamonas testosteroni*, *Enterococcus casseliflavus*, *Delftia acidovorans*, *Kurthia gibsonii*, *Staphylococcus warneri*, *Pseudomonas aurantiaca*, *Serratia rubidaea*, *Pichia anomala* [108, 109].

Liofilizowane bioindykatory umieszczane są przez producenta w celkach polistyrenowej 96-dołkowej mikropłytki, która jest następnie w warunkach aseptycznych hermetycznie pakowana. Dzięki temu do testu MARA nie jest konieczne prowadzenie generującej dodatkowe koszty hodowli organizmów testowych, która wymaga odpowiedniego zaplecza mikrobiologicznego. Niezbędne jest jedynie przeprowadzenie 4-godzinnego etapu wstępnej inkubacji (temp. 30°C) mającego na celu ożywienie mikroorganizmów ze stanu zamrożenia oraz 18-godzinnej inkubacji w celu wykonania testu (należy zapewnić wilgotność i temperaturę optymalne do rozwoju mikroorganizmów).

Zastosowanie do oceny toksyczności próbki mikroorganizmów, których niewielkie rozmiary umożliwiają przeprowadzenie testu jednocześnie na milionach organizmów testowych zebranych na niewielkiej powierzchni, znacząco usprawnia proces oceny toksyczności, obniża jego koszty, a także zwiększa wiarygodność uzyskiwanych wyników poprzez wyeliminowanie wpływu uwarunkowań osobniczych (np. wad rozwojowych czy uszkodzeń), które w przypadku stosowania pojedynczych organizmów mogą zniekształcać uzyskiwane rezultaty [110]. Dodatkowo zastosowanie w jednym teście 11 (12 kolumna kontrolna nie zawiera mikroorganizmów), różnych pod względem taksonomicznym i genetycznym, rodzajów organizmów pozwala na przetestowanie działania badanej substancji (próbki) na mikroorganizmy o zróżnicowanej czułości dla różnego rodzaju toksykantów. Wykonanie takiego testu zwiększa prawdopodobieństwo, że przynajmniej jeden rodzaj organizmów testowych okaże się wrażliwy na działanie szkodliwych substancji obecnych w próbce. Dodatkowym, pozytywnym aspektem przeprowadzenia takiego testu jest bezpośredni kontakt organizmów bioindykacyjnych z badaną próbką. Umożliwia to określenie rzeczywistej toksyczności próbki, a nie jedynie wybranych jej składników oraz określenie wzajemnych, niekorzystnych interakcji składników próbki, substancji odżywczych i stosowanych mikroorganizmów.

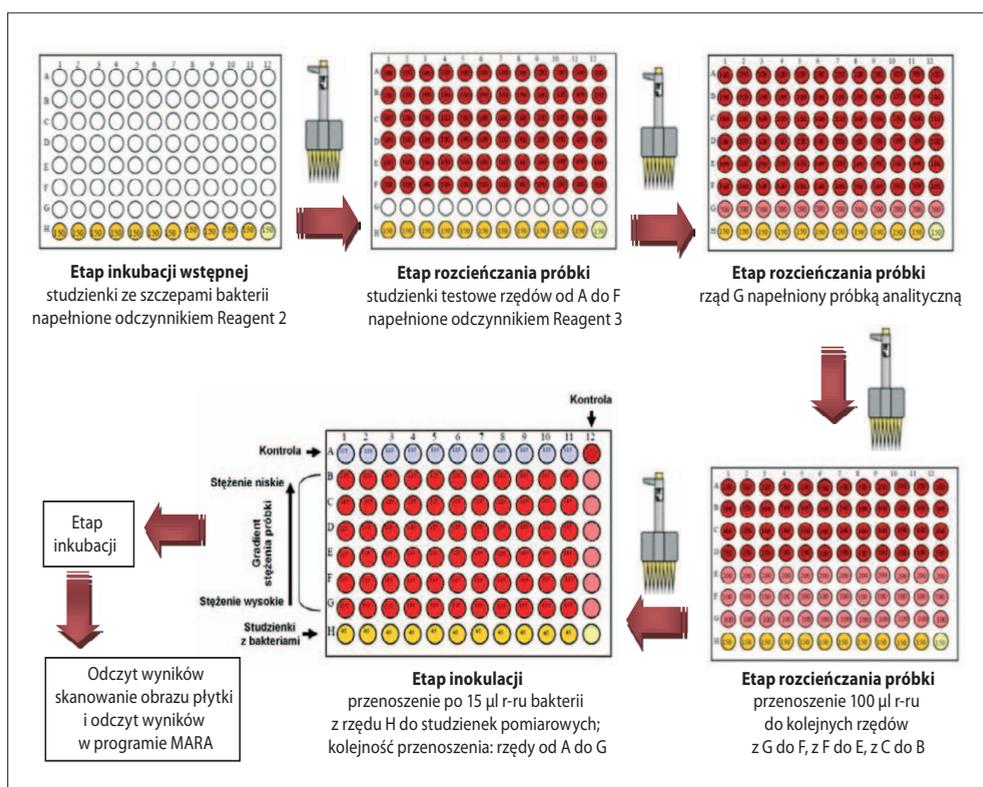
Procedurę wykonania testu MARA przedstawiono na rys. 3.1.

W systemie MARA toksyczność próbki oceniana jest na podstawie stopnia zahamowania wzrostu organizmów testowych po 18 godzinach inkubacji. Czerwień tetrazolinowa

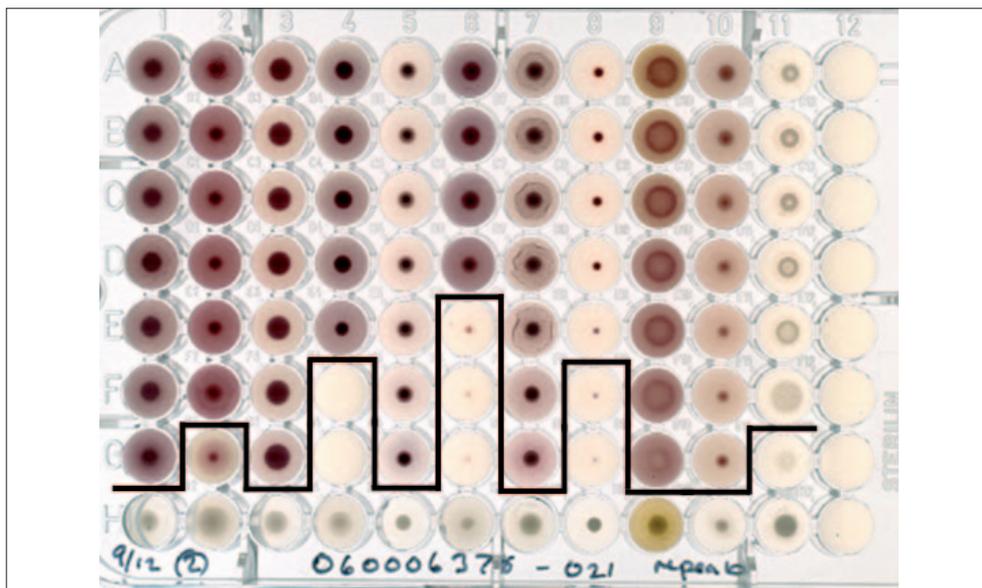
dodawana do pożywki jest redukowana przez zdrowe bakterie do nierozpuszczalnego w wodzie czerwonego barwnika. Płytkę jest następnie skanowana (rys. 3.2), a jej obraz analizowany przez specjalny program analizy obrazu.

Płytki testowe umożliwiają ich zastosowanie zarówno do testów przesiewowych, jak i dokładniejszych testów z rozcieńczeniami. W testach przesiewowych istnieje możliwość jednoczesnego oznaczenia toksyczności od 1 do 6 próbek. Zalecane jest wykonanie badań przesiewowych 2 próbek w 3 powtórzeniach, lub ewentualnie 3 próbek w 2 powtórzeniach na każdej płytce.

Po etapie inkubacji, w którym zachodzi barwna reakcja odczynników, płytki testowe skanowane są przy pomocy płaskiego skanera i tworzony jest elektroniczny obraz płytki [111]. Obraz ten jest następnie analizowany przy pomocy oprogramowania MARA, które pozwala na ilościową ocenę zahamowania wzrostu organizmów testowych.



Rys. 3.1. Schemat przeprowadzania procedury testu MARA w wersji z rozcieńczeniami



Rys. 3.2. Obraz uzyskany po skanowaniu płytki testowej MARA – czarną linią zaznaczono tzw. *fingerprint* uzyskany dla analizowanej próbki

Dla potrzeb prowadzenia badań z zastosowaniem wieloparametrowych testów MARA opracowana została nowa metoda obliczania i prezentowania wyników. Wprowadzono wartość MTC (*Microbial Toxic Concentration* – toksyczne stężenie mikrobiologiczne) obliczane z zastosowaniem poniższego wzoru [110, 112–114]:

$$MTC = c_{\min} d^{(P_{\text{tot}} / P_0) - 0,5}$$

gdzie:

c_{\min} – najniższe stężenie w gradiencie stężeń badanej substancji,

d – współczynnik rozcieńczenia,

P_0 – rozmiar (średnica) granulki w studzience kontrolnej,

P_{tot} – suma rozmiarów granulek we wszystkich studzienkach eksponowanych na kontakt z badaną próbką.

Otrzymane dane są oceniane jako:

- minimalna wartość MTC – koncentracja, która jest toksyczna dla najczulszego organizmu;
- maksymalna wartość MTC – koncentracja, która jest toksyczna dla najmniej czułego organizmu;
- średnia wartość MTC – średnia wartość koncentracji, które są toksyczne dla wszystkich organizmów;
- informacja o toksycznym działaniu substancji (*fingerprint*) – unikalna tablica wartości toksycznych stężeń danej substancji (próbki) dla poszczególnych organizmów testowych, która może być porównywana z unikalnymi informacjami (*fingerprint*) oznaczonymi dla innych substancji.

Wartości MTC obliczone dla poszczególnych szczepów mikroorganizmów stosowanych w teście odpowiadają parametrowi IC₅₀ (stężenie powodujące 50-proc. efekt testowy – w tym przypadku zahamowanie wzrostu).

3.3.5. Test fitotoksyczności – Phytotoxkit

Konwencjonalnie testy fitotoksyczności produkowane zgodnie z międzynarodowymi lub krajowymi normami są skomplikowane, czasochłonne i wymagają dużej przestrzeni laboratoryjnej. Test Phytotoxkit, ze względu na swą specyfikę, pozwala ominąć niepraktyczne i czasochłonne czynności związane z kiełkowaniem nasion (występujące w wielu oznaczeniach fitotoksyczności) i umożliwia bezpośredni pomiar długości korzeni metodą analizy obrazu [115–122]. Test Phytotoxkit należy do grupy testów *toxkit* produkowanych przez firmę MicroBioTests, a w Polsce jest rozprowadzany przez firmę Tigret.

Phytotoxkit jest testem oceny toksyczności chronicznej i został oparty na ocenie kiełkowania i wczesnego wzrostu roślin (fot. 3.4). W standardowym teście używane są 3 rodzaje roślin, wyselekcjonowanych ze względu na szybkość kiełkowania i szybkość wzrostu korzeni, co umożliwia wykonanie pełnego testu w ciągu jedynie 3 dni inkubacji. Do wspomnianych roślin należą:

- jednoliścienne – sorgo (*Sorghum saccharatum*);
- dwuliścienne – rzeżucha (*Lepidium sativum*);
- dwuliścienne – gorczyca (*Sinapis alba*).

Oznaczenie przeprowadza się w trzech powtórzeniach dla każdej testowej rośliny. Test wykonano w polistyrenowych, przezroczystych płytkach. Na powierzchni próbek

gleby kontrolnej nawodnionych badaną cieczą (płyn szczelinujący, ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu) umieszczany jest papierowy filtr. W jednej linii (około 1 cm od środka płytki) w równych odstępach umieszcza się 10 szt. nasion i przykrywa płytką nakrywkową. Płytki testowe umieszcza się pionowo w stojaku i inkubuje w ciemności w temperaturze 25°C przez okres 72 godz. Rejestracja wyglądu płytki testowej na końcu trwania testu może być wykonana przy użyciu aparatu fotograficznego lub skanera płaskiego. W celu analizy obrazu oraz pomiaru długości korzeni roślin wykorzystano program ImageTool. Zdjęcia wykonano na tle ramki umożliwiającej kalibrację.

Analiza testu polega na:

- obliczeniu ilości wykiełkowanych roślin – obliczenie % kiełkowania,
- pomiarze długości korzenia każdej rośliny,
- obliczeniu procentowego zahamowania wzrostu korzenia w stosunku do próbki kontrolnej.



Fot. 3.4. Przykładowy obraz wzrostu roślin testowych na próbce gleby kontrolnej – test Phytotoxkit™ (www.tigret.eu)

3.3.6. Analiza statystyczna

Analizę statystyczną wyników badań chromatograficznych, toksykologicznych przeprowadzono metodami analityczną i graficzną. Do analizy wyników zastosowano metody statystyczne, m.in. analizę wariancji (ANOVA) i analizę prostych korelacji liniowych Pearsona. Umożliwiła ona eliminację danych analitycznych (chemicznych i biologicznych) statystycznie nieistotnych, na poziomie istotności $p < 0,05$.

Do statystycznego przetworzenia uzyskanych danych analitycznych zastosowano program „Statistica” ver.7.1. w środowisku Windows.

CZĘŚĆ BADAWCZA

4. Charakterystyka płynów szczelinujących i cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu w formacjach łupkowych

4.1. Wprowadzenie

Po dowiecieniu się do złoża, czyli po osiągnięciu celu geologicznego, należy „wywołać” produkcję, to znaczy wykonać tzw. „udostępnienie złoża”. Jeżeli złoże przykryte jest rurami okładzinowymi to udostępnienie polega na wykonaniu perforacji rur za pomocą kumulacyjnych ładunków wybuchowych (perforatora), po czym w razie braku przypiływu, obniża się ciśnienie w otworze przez usunięcie części płuczki i obniżenie ciśnienia hydrostatycznego wywieranego na złoże za pomocą tłoka z zaworem zwrotnym (tłokowanie) lub wymianę płuczki na płyn o niższym ciężarze właściwym. Jeżeli horyzont produktywny (złoże) nie jest zarurowany, to nie występuje potrzeba wykonania perforacji, natomiast pozostałe czynności są takie same jak w przypadku horyzontu zarurowanego.

Niekiedy opisane czynności (obniżenie ciśnienia, wymiana płynu w otworze) nie powodują dopływu płynu złożowego do otworu i uruchomienia wydobywania. Powodem jest na ogół powstanie wokół otworu strefy o obniżonej przepuszczalności, najczęściej w wyniku oddziaływania płuczki wiertniczej, co uniemożliwia uzyskanie dobrego kontaktu hydrodynamicznego ze złożem. W takich przypadkach stosowane są zabiegi stymulacyjne, do których należą m.in. kwasowanie, szczelinowanie, wygrzewanie, tłokowanie.

Szczelinowanie hydrauliczne polega na spowodowaniu pęknięcia (lub siatki pęknięć) skały złożowej przez wywarcie ciśnienia oraz podparcie powstałej szczeliny materiałem o dużej przepuszczalności. W wyniku szczelinowania powstaje zatem wysoko przepuszczalny „korytarz” umożliwiający spływ płynu złożowego z dalej zalegających partii złoża. Szczelinowanie zapewnia doskonały kontakt hydrodynamiczny ze złożem po warunkiem właściwego podparcia szczeliny. Zabieg hydraulicznego szczelinowania wykonuje się poprzez wtłoczenie do złoża cieczy technologicznej z wysoką wydajnością i pod wysokim ciśnieniem powodującym pęknięcie złoża i powstanie szczeliny. Dalsze zatłaczanie cieczy powoduje propagację tej szczeliny do rozmiarów określonych w projekcie technologicznym. Po otwarciu szczeliny do cieczy technologicznej dodawany jest materiał podsadzkowy wypełniający szczelinę. Zabezpiecza on szczelinę przed zamknięciem po wykonaniu zabiegu.

W celu wykonania zabiegu szczelinowania należy na powierzchni zgromadzić zbiorniki na ciecz technologiczną, sprzęt zabiegowy oraz aparaturę kontrolno-pomiarową. Niezależnie od udostępnianej struktury złoża, zabiegi hydraulicznego szczelinowania prowadzone w odwiertach pionowych wykazują pomiędzy sobą niewielkie technologiczne różnice. W formacjach piaskowców i wapieni do zabiegów szczelinowania używa się zazwyczaj cieczy szczelinujących na bazie sieciowanego polimeru naturalnego (np. hydroksypropyloguar). Ciecz technologiczną do zabiegów hydraulicznego szczelinowania sporządza się na bazie wody (90,5%).

Zabiegi stymulacyjne polegające na szczelinowaniu hydraulicznym, w przypadku złóż w strukturach łupkowych, wykonywane są obligatoryjnie. Zabiegi szczelinowania prowadzone w strukturach łupkowych, udostępnionych odwiertami poziomymi, z technologicznego punktu widzenia są analogiczne do zabiegów wykonywanych w odwiertach pionowych. Zasadnicza różnica to ilość zabiegów i ich wielkość (tabela 4.1). W każdym poziomym odwiercie należy wykonać średnio ok. 10 zabiegów szczelinowania o wielkości ok. 2000 m³ każdy. Na każdy zabieg należy zużyć ok. 400 ton materiału podsadzkowego. Zakładając konieczność wykonania 10 zabiegów, na jeden otwór należy użyć ok. 20000 m³ cieczy zabiegowej oraz ok. 4000 ton materiału podsadzkowego. Ciecz technologiczna charakteryzuje się małą lepkością. Średnia wydajność tłoczenia to ok. 6–12 m³/min. Do wykonania takiego zabiegu wymagane jest zgromadzenie odpowiedniej ilości wody (zbiorniki) oraz zastosowanie sprzętu zabiegowego. Aby utrzymać wymagane parametry technologiczne zabiegu należy wykorzystać ok. 10 agregatów pompowych o mocy 2250 koni hydraulicznych każdy. Podobnie jak przy wszystkich tego rodzaju zabiegach, należy zastosować blender/blendery (jednostki do sporządzania płynów i podawania ich do agregatów pompowych w trakcie zabiegu), manifold oraz samochód technologiczny (do rejestracji i kontroli zabiegu). Tak jak w przypadku odwiertu pionowego, czasami zdarza się, że jako pierwszy etap zabiegu

szczelinowania stosuje się płukanie perforacji i/lub strefy przyodwiertowej celem jej udrożnienia i poprawy kontaktu odwiertu ze złożem. Jako ciecz technologiczną stosuje się 10% roztwór kwasu solnego z dodatkami. W pierwszym etapie szczelinowania wtłacza się z niewielkim wydatkiem – poniżej ciśnienia szczelinowania – od kilku do kilkunastu metrów sześciennych roztworu kwasu z dodatkami.

Tabela 4.1. Przykładowe ilości komponentów płynów szczelinujących stosowanych w zabiegach szczelinowania otworów pionowych i poziomych w formacjach łupkowych

Składnik	Opis	Odwiert pionowy		Odwiert poziomy	
		Ilość [m ³]	Ilość łącznie	Ilość [m ³]	Ilość łącznie
Woda	Woda technologiczna	–	520 m ³	–	20 100 m ³
Biocyd	Ochrona mikrobiologiczna cieczy	0,02 kg/m ³	10 kg	0,02 kg/m ³	400 kg
Polimer naturalny	Nadanie lepkości wstępnej	1,5 kg/m ³	750 kg	1,5 kg/m ³	30 000 kg
SPCz	Zabezpieczenie min. ilastych, zmiana zwilżalności, zmniejszenie napięcia powierzchniowego	6 l/m ³	3 000 l	6 l/m ³	120 000 l
Czynnik sieciujący	Zwiększenie lepkości	3 l/m ³	1 200 l	3 l/m ³	7 200 l
Środek upłynniający	Zmniejszenie lepkości	0,3 kg/m ³	150 kg	0,3 kg/m ³	6 000 kg
Kwas solny (34-proc.)	Udrożnienie strefy przyodwiertowej	264 l/m ³	5 280 l	264 l/m ³	26 400 l
Amina czwartorzędowa	Inhibitor korozji	5 l/m ³	100 l	5 l/m ³	500 l

Następnie przystępuje się do wykonania zabiegu hydraulicznego szczelinowania. Po zakończeniu zabiegu i rejestracji ciśnienia na głowicy prowadzone jest oczyszczenie odwiertu. Ilość odebranej cieczy pozabiegowej można określić na ok. 20–40% objętości cieczy zatłoczonej. Tak dużą ilość cieczy zabiegowej należy zmagazynować w bezpośrednim

sąsiedztwie odwiertu lub wykorzystać sprawny i niezawodny wodociąg. Wodę można zmagazynować w odpowiednio wykonanych, izolowanych zbiornikach ziemnych lub zbiornikach ustawianych w bezpośredniej lokalizacji (zbiorniki stalowe, z włókien syntetycznych itp.). Materiał podsadzkowy gromadzi się w specjalnych silosach. Ciecz zabiegowa jest wykonywana w systemie *on fly*, dzięki wykorzystaniu specjalistycznego sprzętu do hydratacji polimeru oraz systemu podawania dodatków płynnych.

Po wykonaniu zabiegu hydraulicznego szczelinowania przystępuje się do oczyszczania odwiertu. W tej fazie z odwiertu odbiera się ciecz technologiczną (pozabiegową) wraz z węglowodorami do przygotowanych zbiorników. W przypadku zabiegów na otworach poziomych są to zwykle zbiorniki ziemne o pojemności kilkudziesięciu tysięcy m³. Ciecz technologiczna pozabiegowa powinna zostać zutylizowana lub oczyszczona w celu powtórnego użycia w kolejnych zabiegach hydraulicznego szczelinowania.

W zaleceniach technologicznych do sporządzania płynów do zabiegu hydraulicznego szczelinowania powinny zostać zamieszczone informacje określające dopuszczalne poziomy zanieczyszczeń (całkowita ilość rozpuszczonych substancji stałych (TDS), w tym chlorków, ilość substancji organicznych, zawiesin itp. w odzyskiwanej cieczy pozabiegowej przeznaczonej do powtórnego wykorzystania), które nie będą miały negatywnego wpływu na parametry technologiczne sporządzanego płynu szczelinującego.

W przypadku stwierdzenia wzrostu zasolenia ponad ustalone wartości dopuszczalne w odbieranej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu należy tę ciecz zmagazynować w oddzielnych zbiornikach i przeprowadzić następnie odpowiednie procesy oczyszczania wstępnego, odsalania oraz utylizacji pozostałego po odsalaniu odpadu. Korzyściami wynikającymi z zastosowania recyklingu cieczy pozabiegowej są: ograniczenie poboru wód z ujęć wodociągowych i studni głębinowych oraz ograniczenie ruchu samochodowego cystern dowożących wodę do zabiegów szczelinowania.

Po oczyszczeniu odwiertu z cieczy zabiegowej można przystąpić do kolejnych zabiegów lub innych prac w odwiercie bądź też do testowania i/lub eksploatacji odwiertu.

4.2. Charakterystyka płynów do zabiegu hydraulicznego szczelinowania

Płyn szczelinujący o odpowiednio dobranych właściwościach jest głównym elementem gwarantującym powodzenie zabiegu hydraulicznego szczelinowania i udostępnienie złoża

umożliwiającej jego późniejszą eksploatację. W związku z dużą różnorodnością warunków panujących w szczelinowanych złożach opracowanych zostało wiele różnych rodzajów płynów szczelinujących.

Najczęściej stosowane są płyny na bazie wody, ze względu na stosunkowo niskie koszty i dostępność materiałów oraz łatwość przygotowania. Oprócz wody głównym składnikiem płynu szczelinującego jest rozpuszczalny polimer. Stosowane są przeważnie polimery na bazie guaru (gumy guarowej) i jego pochodnych (np. HPG – hydroksypropyloguar, CMHPG – karboksymetylo-hydroksypropyloguar), pochodne celulozy (HEC – hydroksyetyloceluloza, HPC – hydroksypropyloceluloza) oraz poliakryloamid. Rzadziej stosowane są płyny na bazie gumy ksantanowej – z powodu znacznie wyższego kosztu polimeru.

Inną grupą są płyny szczelinujące sporządzone na bazie środków powierzchniowo czynnych (tzw. płyny lepko sprężyste – *VES fluids*). Wymagane parametry lepkościowe uzyskiwane są dzięki gromadzeniu się cząstek SPCz w większe zespoły, w których łańcuchy węglowodorowe są zasocjowane i tworzą struktury micelarne posiadające kształt pręta otoczonego cząsteczkami wody. Sieć przestrzenna tworzona w całej objętości płynu przez micelle środków powierzchniowych powoduje wzrost lepkości. Płyny takie powodują mniejsze uszkodzenia przewodności szczeliny niż w przypadku płynów sporządzonych na bazie polimerów. Wadą takich płynów jest utrudniona kontrola filtracji, co znacząco ogranicza długość wytworzonej szczeliny.

Oprócz polimerów w skład płynów szczelinujących wchodzi:

- stabilizatory ilów i łupków – zabezpieczają przed pęcznieniem i migracją minerałów ilastych; najczęściej stosowane są czwartorzędowe sole amonowe lub kationowe związki kompleksowe, albo 1–3-proc. roztwór KCl, który jednak nie zapewnia trwałej stabilizacji ilów;
- środki redukujące opory przepływu – częściowo zhydrolizowane akryloamidy lub kopolimery akryloamidowe;
- dodatki do kontroli filtracji – różnego typu środki dobierane w zależności od typu złóż i rodzaju problemów występujących podczas zabiegu: filtracja do nisko lub wysoko przepuszczalnej matrycy, czy też do mikroszczelin; środki te wspomagają proces tworzenia placka filtracyjnego na powierzchni lub wewnątrz matrycy skalnej;
- środki bakteriobójcze – hamują degradację polimerów powodowaną przez bakterie oraz zabezpieczają złożę przed skażeniem bakteriologicznym;
- środki stabilizujące – zapobiegają degradacji żeli polisacharydowych w temperaturach powyżej 93°C – ich działanie polega na neutralizacji reaktywnych form tlenu;

- środki powierzchniowo czynne – ułatwiają odbiór płynu ze szczeliny i otaczającej strefy po wykonaniu zabiegu;
- sieciowniki – związki zwiększające lepkość płynu poprzez tworzenie dodatkowych wiązań pomiędzy łańcuchami polimeru liniowego; najczęściej stosowane są związki cyrkonu i tytanu;
- łamacze lepkości – substancje, które powodują redukcję lepkości płynu pozostałego w szczelinie, dzięki czemu może on zostać usunięty po zakończeniu zabiegu; najczęściej stosowane są utleniacze (nadsiarczany) i enzymy (mieszaniny β -mannanazy i α -galaktozydazy); aby opóźnić działanie łamaczy lepkości w złożach o wysokich temperaturach, można stosować kapsułkowanie.

W celu opracowania wstępnej charakterystyki płynu do hydraulicznego szczelinowania wybrano sporządzony laboratoryjnie usieciowany płyn szczelinujący o składzie opracowanym w Zakładzie Stymulacji Wydobywania Węglowodorów INiG – PIB.

Tabela 4.2. Skład sporządzonego laboratoryjnie usieciowanego płynu szczelinującego

Nazwa środka	Rodzaj działania	Jednostka	Zawartość
WGA-15	polimer	[mg/dm ³]	6000
BXL.10.0C	sieciownik	[ml/dm ³]	4,1
KCl	stabilizator iłów	[mg/dm ³]	1600
Revert Flow	środek redukujący opory przepływu	[ml/dm ³]	1,5
AP-1	łamacz lepkości	[mg/dm ³]	250

4.2.1. Omówienie wyników badań toksykologicznych poszczególnych składników płynu szczelinującego

Na podstawie dostępnych informacji z kart katalogowych oraz wykonanych testów toksykologicznych sporządzono podstawową charakterystykę poszczególnych składników płynu szczelinującego.

WGA-15 – polimer na bazie hydroksypropyloguaru

Podstawowe informacje:

stan skupienia	ciało stałe (proszek),
kolor	brudnobiałe do żółtawe,
zapach	charakterystyczny,
rozpuszczalność w wodzie	tworzy żel,
reaktywność	ulega utlenieniu pod wpływem silnych utleniaczy,
palność	środek palny (temp. zapłonu większa niż 93,9°C),
właściwości wybuchowe	nie wykazuje,
trwałość	w postaci handlowej trwałe,
zasady postępowania	produkt nie jest klasyfikowany jako toksyczny.

Przed przystąpieniem do pracy należy zapoznać się z instrukcją bezpiecznego użycia produktu. W pomieszczeniach, Podczas magazynowania oraz operacji wykonywanych ze środkiem, trzeba zapewnić odpowiednią wentylację. Konieczne jest unikanie kontaktu ze skórą i oczami, nie należy wdychać pyłu.

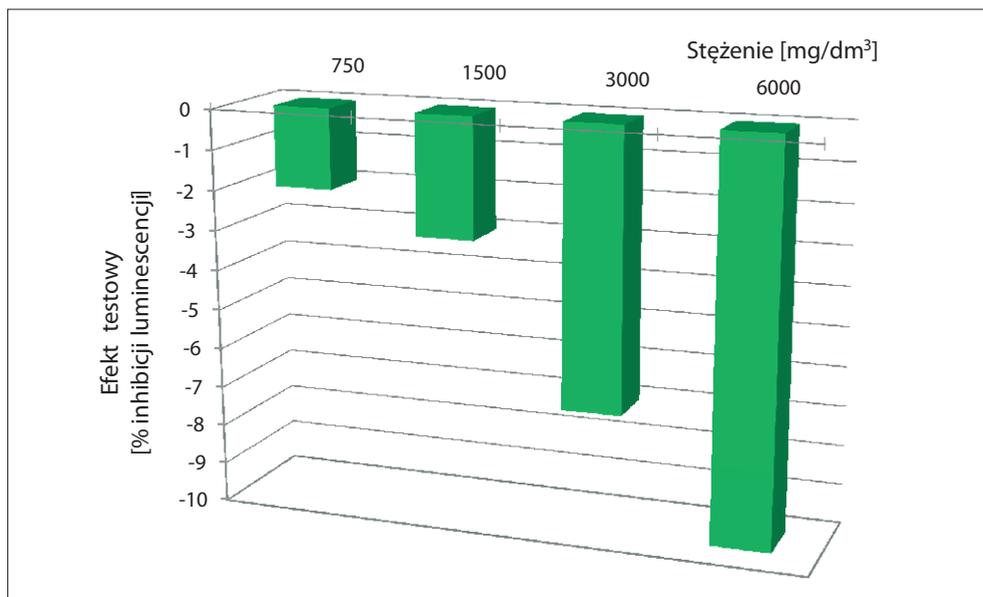
Transport i magazynowanie	Przewozić i przechowywać w szczelnie zamkniętych pojemnikach. Magazynować w chłodnym, suchym i dobrze wentylowanym pomieszczeniu z dala od silnych utleniaczy. Nie używać otwartego ognia ani urządzeń iskrzących.
Ochrona środowiska	Nie dopuszczać do przedostawania się środka do wód powierzchniowych i gruntowych, kanalizacji, ścieków i gleby, nie składować odpadu zawierającego środek na wysypiskach komunalnych.
Informacje toksykologiczne	Nie stwarza zagrożenia dla życia i zdrowia człowieka przy przestrzeganiu podstawowych zasad BHP. LD50 = 6 770 mg/kg (doustnie, szczur).

Badania toksykologiczne

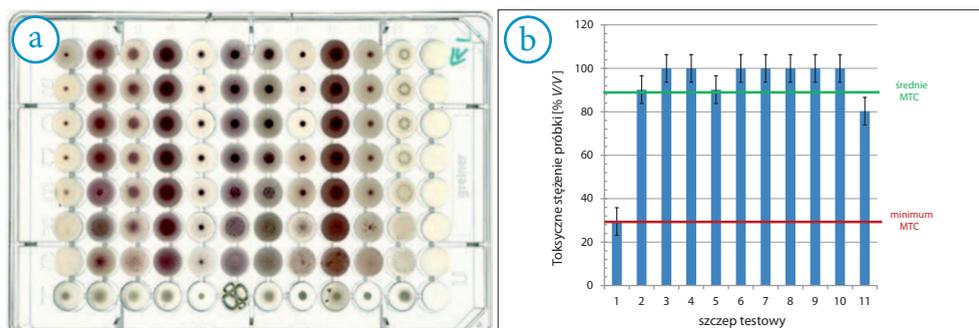
W celu stwierdzenia wpływu środka na środowisko naturalne wykonano testy toksykologiczne: Microtox, MARA, Daphtoxkit F magna, Thamnotoxkit F.

Ze względu na znaczny wzrost lepkości wody podczas rozpuszczania większych ilości środka (który może w znacznym stopniu zaburzyć wyniki testów) badania wykonano przy stężeniach stosowanych do sporządzania płynu szczelinującego (6000 mg/dm³).

Test toksyczności ostrej Microtox wykonany przy użyciu aparatu DeltaTox pozwolił na stwierdzenie braku toksyczności ostrej polimeru WGA-15 – brak możliwości oznaczenia wartości EC_{50} (rys. 4.1). Uzyskane ujemne wartości wyników testu świadczą o lepszym wzroście bakterii *Vibrio fischeri* w kontakcie z badanym środkiem niż w próbce kontrolnej.



Rys. 4.1. Wyniki testu toksyczności Microtox wykonanego dla próbki polimeru WGA-15



Rys. 4.2. Test oceny ryzyka środowiskowego MARA wykonany dla polimeru WGA-15:
a) obraz płytki testowej MARA; b) wyniki testu

Wyniki uzyskane w teście ryzyka środowiskowego MARA pozwalają na określenie wartości minimalnego stężenia toksycznego polimeru WGA-15 wynoszącego $MTC_{min.} = 29,5\%$ (V/V) oraz średniego stężenia dla całego testu na poziomie $MTC_{sr.} = 89,0\%$ (V/V) (rys. 4.2). Badane stężenia polimeru pozwoliły na odnotowanie jedynie niewielkiego negatywnego wpływu na szczepy nr 1 i nr 11.

Polimer WGA-15 w stężeniach stosowanych do sporządzania płynu szczelinującego nie jest toksyczny dla środowiska naturalnego.

Przeprowadzono także testy na organizmach wyższych, tzn. skorupiakach *Daphnia magna* (test 24- i 48-godzinny) oraz *Thamnocephalus platyurus*.

Zarówno w przypadku testu Daphtokit F magna, jak i testu Thamnotokit w zakresie maksymalnego stężenia polimeru WGA-15 wykorzystanego w badaniach nie odnotowano żadnego szkodliwego wpływu na organizmy testowe (100% przeżywalności w obu testach). Przeprowadzone badania toksykologiczne pozwalają na stwierdzenie, że polimer WGA-15 w ilościach stosowanych do sporządzania płynu do szczelinowania hydraulicznego nie wywiera toksycznego wpływu na organizmy żywe.

BXL.10.OC – środek sieciujący

Podstawowe informacje:

stan skupienia ciecz, klarowna,
 kolor bezbarwny do jasnożółty,
 zapach charakterystyczny, lekki
 rozpuszczalność w wodzie dobrze rozpuszczalny
 reaktywność ulega utlenieniu pod wpływem silnych utleniaczy, reaguje z izocyjanianami, aminami, silnymi kwasami i zasadami,
 palność środek palny (temperatura zapłonu większa niż 93°C),
 właściwości wybuchowe nie wykazuje,
 trwałość w postaci handlowej trwałą,
 zasady postępowania BXL.10.OC to produkt żrący.

Przed przystąpieniem do pracy należy zapoznać się z instrukcją bezpiecznego użycia produktu. W pomieszczeniach, podczas magazynowania oraz operacji wykonywanych ze środkiem, trzeba zapewnić odpowiednią wentylację. Konieczne jest unikanie kontaktu ze skórą i oczami, nie należy wdychać par produktu.

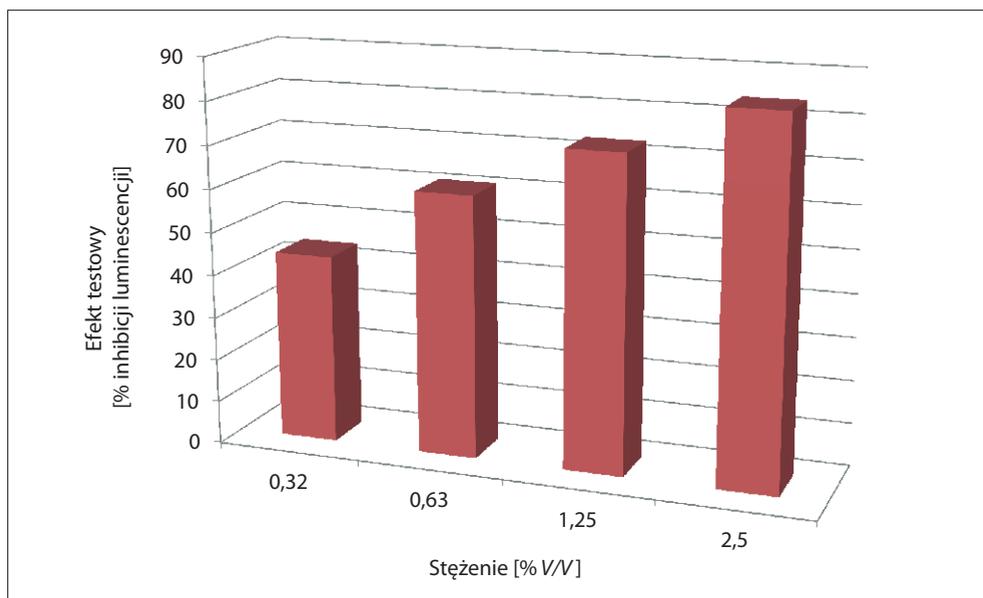
Transport i magazynowanie Przewozić i przechowywać w szczelnie zamkniętych pojemnikach. Magazynować w chłodnym, suchym i dobrze

- wentylowanym pomieszczeniu z dala od silnych utleniaczy i innych materiałów niekompatybilnych. Nie używać otwartego ognia ani urządzeń iskrzących.
- Ochrona środowiska..... Nie dopuszczać do przedostawania się środka do wód powierzchniowych i gruntowych, kanalizacji, ścieków i gleby, nie składować odpadu zawierającego środek na wysypiskach komunalnych.
- Informacje toksykologiczne..... Produkt żrący, powoduje oparzenia skóry, działa szkodliwie po połknięciu.

Badania toksykologiczne

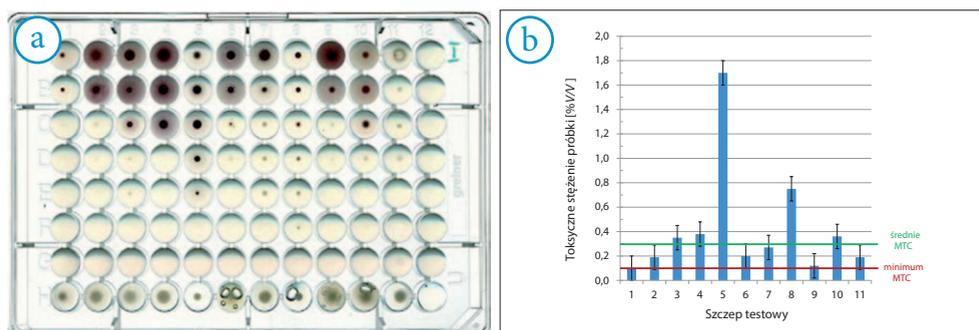
W celu stwierdzenia wpływu środka na środowisko naturalne wykonano testy toksykologiczne: Microtox, MARA, Daphtoxkit F magna, Thamnotoxkit.

Wyniki uzyskane w teście Microtox wskazują, że badany środek charakteryzuje się wysoką toksycznością dla bakterii *Vibrio fischeri*. Oznaczone w teście stężenie toksyczne wynosi $EC_{50} = 0,55\% (V/V)$, co w przeliczeniu na jednostki toksyczności wynosi $TU = 182$ i jest podstawą do zaliczenia środka do grupy substancji wysoko toksycznych (rys. 4.3).



Rys. 4.3. Wyniki testu Microtox wykonanego dla środka sieciującego BXL.10.OC

Kolejny przeprowadzony test toksykologiczny – MARA (ocena ryzyka środowiskowego) – potwierdził toksyczne właściwości badanego środka BXL.10.OC (rys. 4.4). Minimalne stężenie toksyczne oznaczono dla szczepu nr 1: $MTC_{min.} = 0,10\%_{obj.}$. Niewiele mniejszą czułością wykazały się pozostałe organizmy – średnie stężenie toksyczne dla całego testu wyniosło $MTC_{\text{śr.}} = 0,30\% (V/V)$. Najmniej czułe okazały się szczepy nr 8 ($MTC = 0,75\% (V/V)$) i nr 5 ($MTC = 1,7\% (V/V)$).



Rys. 4.4. Test oceny ryzyka środowiskowego MARA wykonany dla środka sieciującego BXL.10. OC: a) obraz płytki testowej MARA; b) wyniki testu

W celu określenia działania środka na organizmy wyższe wykonano testy Daphtoxkit F magna oraz Thamnotoxkit F.

Test Daphtoxkit F magna polega na ocenie przeżywalności organizmów w kontakcie z badanym środkiem w szeregu rozcieńczeń. Badanie wykonano zgodnie z procedurą testową producenta. Wyniki testu odczytywano po 24 i 48 godzinach inkubacji płytki testowej. W wyniku przeprowadzonego testu określono efekt testowy (PE) dla każdego stężenia środka oraz obliczono wartości EC_{50} dla całego testu (tabela 4.3). W teście 24-godz. stężenie badanej substancji (środek sieciujący BXL.10.OC) wywołujące efekt w postaci uśmiercenia/unieruchomienia 50% organizmów wynosi $EC_{50} = 1,1\% (V/V)$, co po przeliczeniu na jednostki toksyczności daje $TU = 91$. Wyniki testu odczytane po 48 godzinach przyniosły obniżenie stężenia wywołującego 50-proc. efekt testowy do $EC_{50} = 0,95\% (V/V)$, co w jednostkach toksyczności wynosi $TU = 105$.

Wyniki testu Daphtoxkit F magna, uzyskane zarówno po 24, jak i po 48 godzinach inkubacji, świadczą o dużej toksyczności badanego środka sieciującego BXL.10.OC, co pozwala zaklasyfikować go do grupy środków toksycznych ($25 \leq TU < 100$). Środek po-

siada słabe własności toksyczne dla dafni w stężeniu zastosowanym podczas sporządzania laboratoryjnego płynu szczelinującego.

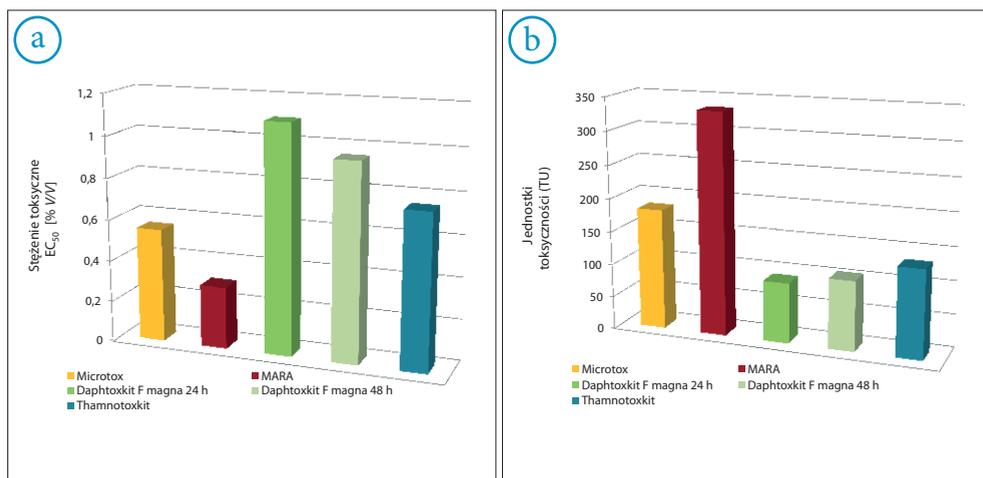
Wyniki przeprowadzonego testu toksykologicznego Thamnotoxkit F potwierdziły toksyczne własności badanego środka sieciującego BXL.10.OC (tabela 4.4). Uzyskane dane pozwoliły na wyznaczenie 50-proc. efektu toksycznego dla stężenia środka wynoszącego $EC_{50} = 0,75\%$ (V/V), co w przeliczeniu na jednostki toksyczności wynosi $TU = 133$. Klasyfikuje to środek do substancji wysoko toksycznych.

Tabela 4.3. Wyniki badań toksyczności ostrej środka sieciującego BXL.10.OC uzyskane dzięki przeprowadzeniu testu Daphtoxkit F magna (4 powtórzenia) – test 24- i 48-godzinny

Badana próbka: środek sieciujący BXL.10.OC		Efekt testowy (śmierć/unieruchomienie organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	0,38% (V/V)	0,75% (V/V)	1,50% (V/V)	3,00% (V/V)	6,00% (V/V)
Test 24-godz.		0	0	2	3	3	5
		0	0	0	2	4	5
		0	0	3	5	5	5
		0	1	2	3	4	5
suma		0/20	1/20	7/20	13/20	16/20	20/20
EC₅₀ = 1,10%	TU = 91	PE [%]	5	35	65	80	100
Test 48-godz.		0	0	2	4	5	5
		0	0	2	2	5	5
		0	1	3	5	5	5
		0	1	1	3	5	5
suma		0/20	2/20	8/20	14/20	20/20	20/20
EC₅₀ = 0,95% (V/V)	TU = 105	PE [%]	10	40	70	100	100

Tabela 4.4. Wyniki badań toksyczności ostrej testem Thamnotoxkit F (3 powtórzenia) dla szeregu rozcieńczeń środka sieciującego BXL.10.OC

Badana próbka:		Efekt testowy (przeżywalność organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	0,38% (V/V)	0,75% (V/V)	1,50% (V/V)	3,00% (V/V)	6,00% (V/V)
środek sieciujący BXL.10.OC		0	1	5	8	10	10
		0	2	6	7	10	10
		0	2	4	7	10	10
Suma:		0/30	5/30	15/30	22/30	30/30	30/30
EC₅₀ = 0,75% (V/V)	TU = 133	PE [%]	16,7	50	73	100	100



Rys. 4.5. Porównanie wyników oznaczenia stężenia toksycznego EC₅₀ (a) oraz jednostek toksyczności (b) wyznaczonych dla szeregu rozcieńczeń środka sieciującego BXL.10.OC przy zastosowaniu różnych testów toksykologicznych

Porównano wyniki uzyskane po wykonaniu badań toksyczności środka sieciującego BXL.10.OC z wykorzystaniem różnych testów toksykologicznych (rys. 4.5a i 4.5b). Należy

stwierdzić, że wszystkie testy potwierdziły wysoką toksyczność badanego środka. Ilości środka (0,4% (V/V)) dawkiowane podczas sporządzania laboratoryjnego płynu szczelinującego także wywoływały wysoki efekt toksyczny, przewyższający wartość stężenia toksycznego określoną w najbardziej czułym teście MARA ($EC_{50} = 0,30\%$ (V/V)). Szczególnie wyraźnie widać wysoką toksyczność środka po przeliczeniu na jednostki toksyczności. Jedynie w teście Daphtoxkit F magna granica TU = 100 wyznaczająca klasę środków o wysokiej toksyczności nie została przekroczona (rys. 4.5b).

Revert Flow – środek redukujący opory przepływu

Podstawowe informacje:

stan skupienia ciecz, klarowna,
kolor bezbarwny do jasnożółty,
zapach charakterystyczny, lekki,
rozpuszczalność w wodzie dobrze rozpuszczalny,
reaktywność ulega utlenieniu pod wpływem silnych utleniaczy,
palność środek łatwopalny (temp. zapłonu 22,2°C),
właściwości wybuchowe nie wykazuje,
trwałość w postaci handlowej trwałą,
zasady postępowania Revert Flow to produkt rakotwórczy, toksyczny, łatwopalny.

Przed przystąpieniem do pracy należy zapoznać się z instrukcją bezpiecznego użycia produktu. W pomieszczeniach, podczas magazynowania oraz operacji wykonywanych ze środkiem, trzeba zapewnić odpowiednią wentylację, usunąć wszelkie potencjalne źródła zapłonu, używać narzędzi i urządzeń nieiskrzących. Konieczne jest unikanie kontaktu ze skórą i oczami, nie należy wdychać par produktu.

Transport i magazynowanie Przewozić i przechowywać w szczelnie zamkniętych pojemnikach. Magazynować w chłodnym, suchym i dobrze wentylowanym pomieszczeniu z dala od silnych utleniaczy i innych materiałów niekompatybilnych. Nie palić, nie używać otwartego ognia ani urządzeń iskrzących. Trzymać z dala od artykułów spożywczych.

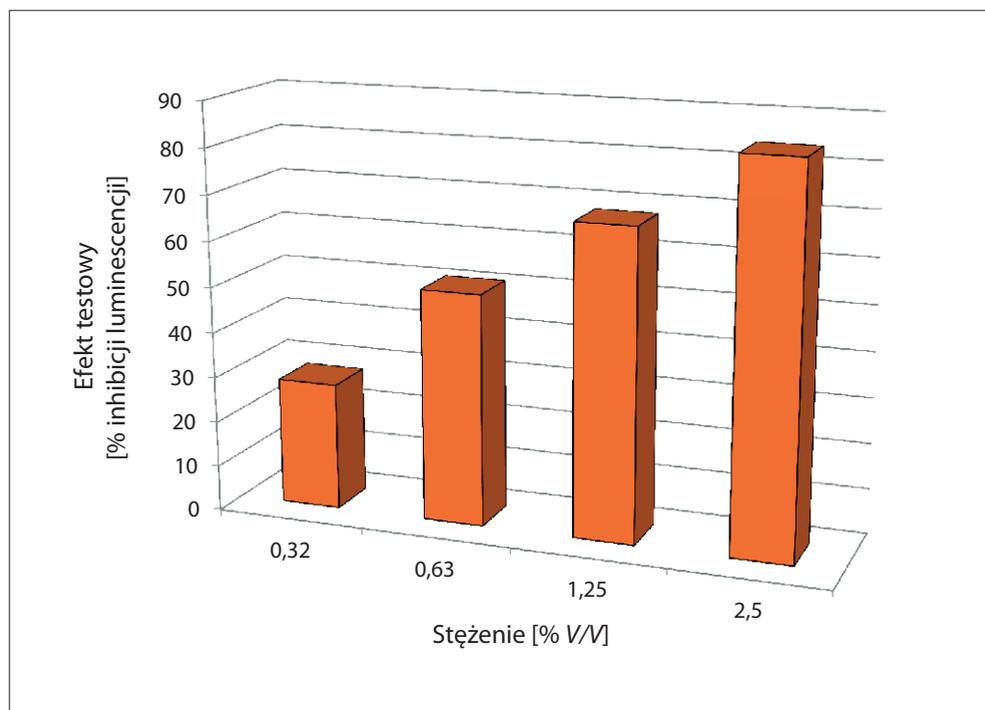
Ochrona środowiska Nie dopuszczać do przedostawania się środka do wód powierzchniowych i gruntowych, kanalizacji, ścieków i gleby, nie składować odpadu zawierającego środek na wysypiskach komunalnych.

Informacje toksykologiczne Produkt rakotwórczy, może działać drażniąco na oczy i błony śluzowe, może powodować uczulenia w kontakcie ze skórą, działa toksycznie na organizmy wodne, może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym, może powodować zubożenie środowiska w tlen.

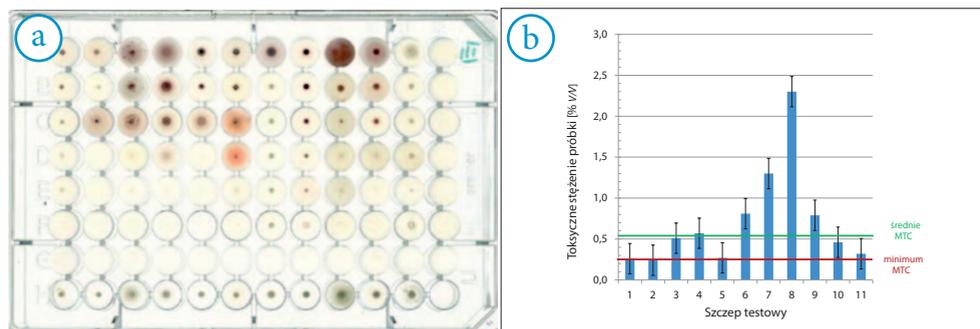
Badania toksykologiczne

W celu stwierdzenia wpływu środka na środowisko naturalne wykonano testy toksykologiczne: Microtox, MARA, Daphtoxkit F magna, Thamnotoxkit.

Przeprowadzenie testu Microtox dowiodło, że badany środek charakteryzuje się wysoką toksycznością dla bakterii *Vibrio fischeri*. Oznaczone w teście stężenie toksyczne wynosi $EC_{50} = 0,60\%$ (V/V), co w przeliczeniu na jednostki toksyczności wynosi $TU = 167$ i kwalifikuje środek do grupy substancji wysoko toksycznych (rys. 4.6).



Rys. 4.6. Wyniki testu Microtox wykonanego dla środka Revert Flow obniżającego opory przepływu



Rys. 4.7. Test oceny ryzyka środowiskowego MARA wykonany dla środka redukującego opory przepływu Revert Flow: a) obraz płytki testowej MARA; b) wyniki testu

Tabela 4.5. Wyniki badań toksyczności ostrej dla środka obniżającego opory przepływu Revert Flow uzyskane dzięki wykonaniu testu Daphtoxkit F magna (4 powtórzenia) – test 24- i 48-godzinny

Badana próbka: środek obniżający opory przepływu Revert Flow		Efekt testowy (śmierć/unieruchomienie organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	0,38% (V/V)	0,75% (V/V)	1,50% (V/V)	3,0% (V/V)	6,0% (V/V)
Test 24-godz.		0	0	1	3	5	5
		0	0	0	4	5	5
		0	0	2	2	4	5
		0	1	2	3	4	5
suma		0/20	1/20	5/20	12/20	18/20	20/20
EC₅₀ = 1,30% (V/V)	TU = 77	PE [%]	5	25	60	90	100
Test 48-godz.		0	0	1	4	5	5
		0	0	1	3	5	5
		0	1	2	3	5	5
		0	1	3	4	5	5
suma		0/20	2/20	7/20	14/20	20/20	20/20
EC₅₀ = 1,05% (V/V)	TU = 95	PE [%]	10	35	70	100	100

Na podstawie wyników uzyskanych w teście MARA środek Revert Flow także został zaklasyfikowany do grupy substancji wysoko toksycznych (rys. 4.7). Oznaczono minimalne stężenie toksyczne, które wynosiło $MTC_{min.} = 0,24\% (V/V)$ dla szczepu nr 2, który okazał się najbardziej czuły na toksyczny wpływ badanego środka. Podobnie zareagowały pozostałe organizmy, z wyjątkiem szczepów nr 7 i nr 8, bardziej odpornych na działanie środka Revert Flow, dla których wartości MTC wynosiły odpowiednio $1,3\% (V/V)$ i $2,3\% (V/V)$. Średnie stężenie toksyczne oznaczone w całym teście wyniosło $MTC_{\text{śr.}} = 0,55\% (V/V)$.

Test Daphtoxkit F magna wykonano zgodnie z procedurą testową producenta – odczyt wyników nastąpił po 24 i 48 godzinach inkubacji płytki testowej. Efekt testowy (PE) określony dla serii rozcieńczeń badanego środka pozwolił na obliczenie wartości EC_{50} dla całego testu (tabela 4.5). W teście 24-godz. stężenie środka Revert Flow wywołujące efekt w postaci uśmiercenia/unieruchomienia 50% organizmów wynosi $EC_{50} = 1,3\% (V/V)$, co po przeliczeniu na jednostki toksyczności daje $TU = 77$. Wyniki testu odczytane po 48 godzinach przyniosły obniżenie stężenia wywołującego 50-proc. efekt testowy do $EC_{50} = 1,05\% (V/V)$, co w jednostkach toksyczności wynosi $TU = 95$.

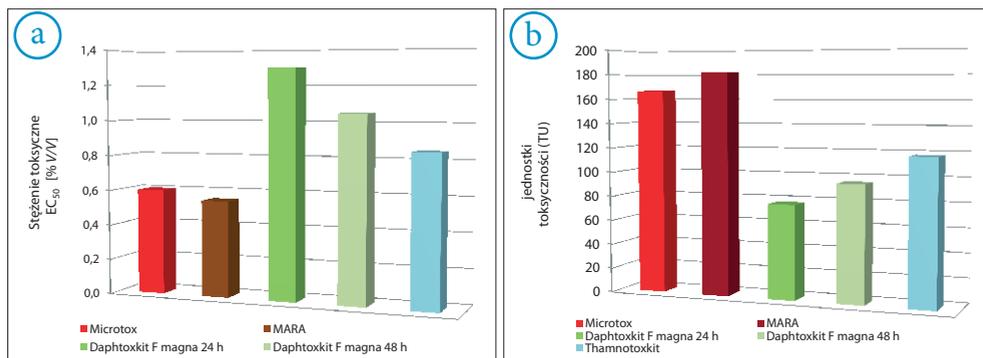
Wyniki testu Daphtoxkit F magna, uzyskane zarówno po 24, jak i po 48 godzinach inkubacji, świadczą o dużej toksyczności badanego środka, co klasyfikuje go do środków wysoko toksycznych ($TU > 100$). Stężenie środka Revert Fow zastosowane podczas sporządzania laboratoryjnego płynu szczelinującego ($0,15\% (V/V)$) pozostaje poniżej stężenia wywołującego 50-proc. efekt toksyczny.

Wyniki przeprowadzonego testu toksykologicznego Thamnotoxkit F potwierdziły toksyczne własności środka Revert Flow (tabela 4.6). Wyznaczono 50-proc. efekt toksyczny dla stężenia środka $EC_{50} = 0,85\% (V/V)$, co w przeliczeniu na jednostki toksyczności wynosi $TU = 118$. Klasyfikuje to środek do substancji wysoko toksycznych.

Porównanie wyników badań toksyczności środka redukującego opory przepływu wykonanych przy zastosowaniu testów toksykologicznych (rys. 4.8a i 4.8b) wykazało, że we wszystkich testach, z wyjątkiem testu Daphtoxkit F magna, środek został zaklasyfikowany do grupy substancji wysoko toksycznych. Efekt toksyczny wywołany przez ilość środka ($0,15\% (V/V)$) dawkowaną podczas sporządzania laboratoryjnego płynu szczelinującego był niewielki (stężenie było niższe od wartości EC_{50} określonej w najczulszym teście). Pomimo tego środek wykazuje wysoką toksyczność, wyraźnie widoczną po przeliczeniu na jednostki toksyczności. W większości testów znacznie przekroczona została granica $TU = 100$ wyznaczająca klasę środków o wysokiej toksyczności, a w najmniej czułym teście Daphtoxkit F magna (odczyt po 48 godzinach) oznaczona wartość jednostek toksyczności zbliżała się do tej granicy (rys. 4.8b).

Tabela 4.6. Wyniki badań toksyczności ostrej dla szeregu rozcieńczeń środka obniżającego opory przepływu Revert Flow uzyskane dzięki przeprowadzeniu testu Thamnotoxkit F (3 powtórzenia)

Badana próbka:		Efekt testowy (przeżywalność organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	0,19% (V/V)	0,38% (V/V)	0,75% (V/V)	1,50% (V/V)	3,0% (V/V)
Środek obniżający opory przepływu Revert Flow		0	1	3	6	10	10
		0	2	5	6	10	10
		0	3	6	8	9	10
Suma:		0/30	6/30	13/30	19/30	29/30	30/30
EC₅₀ = 0,85% (V/V)	TU = 118	PE [%]	20	43	63	97	100



Rys. 4.8. Porównanie wyników oznaczenia stężenia toksycznego EC₅₀ (a) oraz jednostek toksyczności (b) wyznaczonych dla szeregu rozcieńczeń środka redukującego opory przepływu Revert Flow przy zastosowaniu różnych testów toksykologicznych

AP-1 – łamacz struktury polimeru

Podstawowe informacje:

stan skupienia ciało stałe, krystaliczne,

kolor biały,

zapach	brak,
rozpuszczalność w wodzie	dobrze rozpuszczalny (582 g/dm ³),
reaktywność	silny utleniacz,
palność	środek podtrzymujący i intensyfikujący palenie, kontakt z materiałami palnymi może spowodować pożar,
właściwości wybuchowe	brak danych,
trwałość	w postaci handlowej trwałą,
zasady postępowania	AP-1 jest produktem szkodliwym, może spowodować pożar w kontakcie z łatwopalnymi materiałami.

Przed przystąpieniem do pracy należy zapoznać się z instrukcją bezpiecznego użycia produktu. W pomieszczeniach, podczas magazynowania oraz operacji wykonywanych ze środkiem, trzeba zapewnić odpowiednią wentylację, nie dopuszczać do kontaktu z materiałami łatwopalnymi (materiałami o własnościach redukcyjnych). Konieczne jest unikanie jego kontaktu ze skórą i oczami, nie należy wdychać pyłu produktu (stosować aparat oddechowy).

Transport i magazynowanie.... Przewozić i przechowywać w szczelnie zamkniętych pojemnikach. Magazynować w chłodnym, suchym i dobrze wentylowanym pomieszczeniu z dala od substancji silnie redukujących i innych materiałów niekompatybilnych (metali ciężkich i wody).

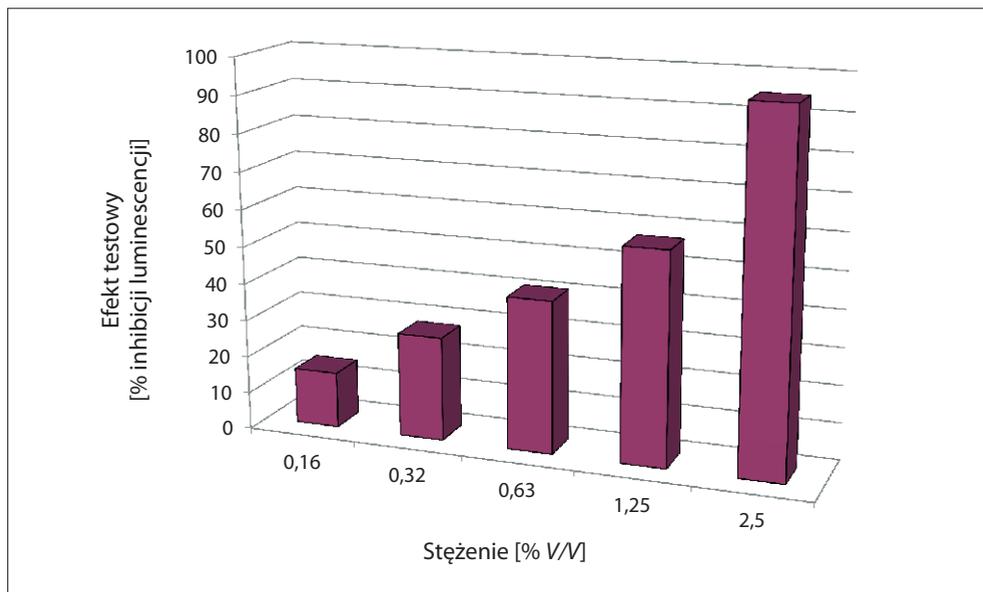
Ochrona środowiska..... Nie dopuszczać do przedostawania się środka do wód powierzchniowych i gruntowych, kanalizacji, ścieków i gleby, nie składować odpadu zawierającego środek na wysypiskach komunalnych.

Informacje toksykologiczne.... Produkt może działać drażniąco na oczy i błony śluzowe, może powodować uczulenia w kontakcie ze skórą, działa toksycznie na organizmy wodne.

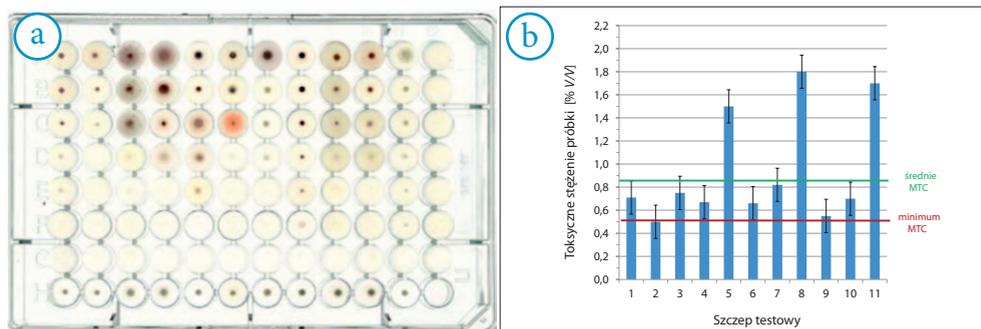
Badania toksykologiczne

W celu stwierdzenia wpływu środka AP-1 (łamacz polimeru) na środowisko naturalne wykonano testy toksykologiczne: Microtox, MARA, Daphtoxkit F magna, Thamnotoxkit.

Przeprowadzenie testu Microtox dowiodło, że badany środek charakteryzuje się wysoką toksycznością dla bakterii *Vibrio fischeri*. Oznaczone w teście stężenie toksyczne wynosi $EC_{50} = 0,95\% (V/V)$, co w przeliczeniu na jednostki toksyczności wynosi $TU = 105$ i powoduje zaklasyfikowanie środka do grupy substancji wysoko toksycznych (rys. 4.9).



Rys. 4.9. Wyniki testu Microtox wykonanego dla łańcucha struktury polimeru AP-1



Rys. 4.10. Test oceny ryzyka środowiskowego MARA wykonany dla próbki łańcucha polimeru AP-1: a) obraz płytki testowej MARA; b) wyniki testu

W wyniku przeprowadzonego testu oceny ryzyka środowiskowego MARA środek AP-1 został zaklasyfikowany do grupy substancji wysoko toksycznych (rys. 4.10). Oznaczono minimalne stężenie toksyczne (dla najbardziej czułego szczepu), które wynosiło $MTC_{min.} = 0,50\%$ (V/V) dla szczepu nr 2. Najbardziej odporne na kontakt ze środ-

kiem AP-1 okazały się szczepy nr 8 (MTC = 1,8% (V/V)), nr 11 (MTC = 1,7% (V/V)) i nr 5 (MTC = 1,5% (V/V)). Pozostałe organizmy wykazywały wartości MTC w zakresie od 0,66 do 0,82% (V/V). Średnie stężenie toksyczne oznaczone w całym teście wyniosło $MTC_{\text{śr.}} = 0,85\% (V/V)$.

Środek AP-1 został poddany także testom Daphtoxkit F magna oraz Thamnotoxkit. Efekt testowy (PE) w teście Daphtoxkit F magna został określony dla serii rozcieńczeń środka AP-1 i pozwolił na obliczenie wartości EC_{50} (tabela 4.7). W teście 24-godz. stężenie środka AP-1 wywołujące efekt w postaci uśmiercenia/unieruchomienia 50% organizmów wynosi $EC_{50} = 1,8\% (V/V)$, co po przeliczeniu na jednostki toksyczności daje $TU = 56$. Wyniki testu odczytane po 48 godzinach przyniosły obniżenie stężenia wywołującego 50-proc. efekt testowy do $EC_{50} = 1,3\% (V/V)$, co w jednostkach toksyczności wynosi $TU = 77$.

Wyniki testu Daphtoxkit F magna, uzyskane zarówno po 24, jak i po 48 godzinach inkubacji, świadczą o dużej toksyczności badanego środka, co pozwala zaklasyfikować go do środków toksycznych ($25 \leq TU < 100$). Stężenie środka AP-1 zastosowane podczas sporządzania laboratoryjnego płynu szczelinującego (0,025% (V/V)) pozostaje poniżej stężenia wywołującego efekt toksyczny.

Tabela 4.7. Wyniki badań toksyczności ostrej dla środka łamiącego strukturę polimeru AP-1 uzyskane dzięki przeprowadzeniu testu Daphtoxkit F magna (4 powtórzenia)– test 24- i 48-godzinny

Badana próbka: łamacz struktury polimeru AP-1		Efekt testowy (śmierć/unieruchomienie organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	0,38% (V/V)	0,75% (V/V)	1,50% (V/V)	3,00% (V/V)	6,00% (V/V)
Test 24-godz.		0	0	0	1	2	4
		0	1	2	3	4	5
		0	0	1	2	3	5
		0	1	1	3	4	5
suma		0/20	2/20	4/20	9/20	13/20	19/20
$EC_{50} = 1,8\% (V/V)$	$TU = 56$	PE [%]	10	20	45	65	95

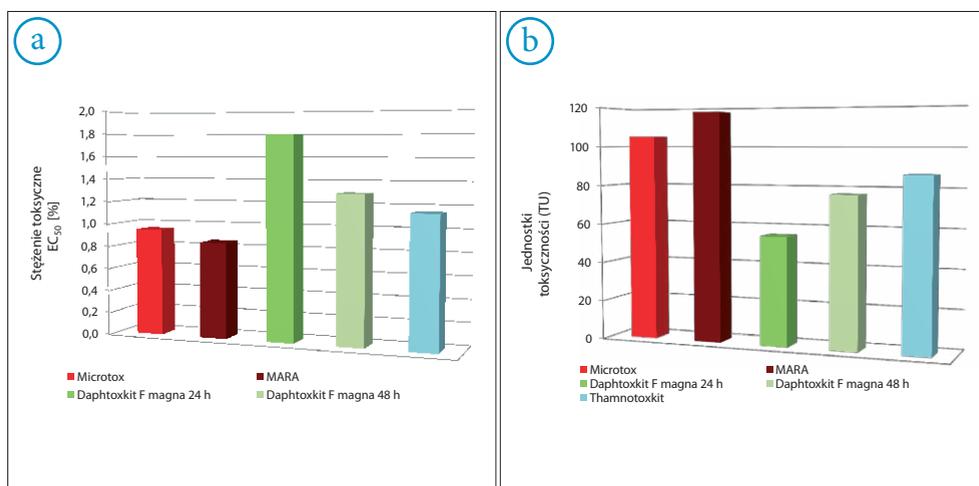
Badana próbka: łamacz struktury polimeru AP-1		Efekt testowy (śmierć/unieruchomienie organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	0,38% (V/V)	0,75% (V/V)	1,50% (V/V)	3,00% (V/V)	6,00% (V/V)
Test 48-godz.		0	0	0	2	3	5
		0	1	3	4	4	5
		0	0	2	2	3	5
		0	1	1	3	5	5
suma		0/20	2/20	6/20	11/20	15/20	20/20
EC ₅₀ = 1,3% (V/V)	TU = 77	PE [%]	10	35	55	75	100

Wyniki przeprowadzonego testu toksykologicznego Thamnotoxkit F potwierdziły toksyczne własności łamacza struktury polimeru AP-1 (tabela 4.8). Wyznaczono 50-proc. efekt toksyczny dla stężenia środka wynoszącego EC₅₀ = 1,15% (V/V), co w przeliczeniu na jednostki toksyczności wynosi TU = 87. Klasyfikuje to środek do substancji toksycznych.

Tabela 4.8. Wyniki badań toksyczności ostrej dla szeregu rozcieńczeń łamacza struktury polimeru AP-1 uzyskane dzięki przeprowadzeniu testu Thamnotoxkit F (3 powtórzenia)

Badana próbka:		Efekt testowy (przeżywalność organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	0,38% (V/V)	0,75% (V/V)	1,50% (V/V)	3,00% (V/V)	6,00% (V/V)
łamacz struktury polimeru AP-1		0	1	1	5	9	10
		0	1	3	7	6	10
		0	0	2	5	8	10
Suma:		0/30	2/30	6/30	17/30	23/30	30/30
EC ₅₀ = 1,15% (V/V)	TU = 87	PE [%]	6,7	20	56,7	76,7	100

Porównanie wyników badań toksyczności łamacza polimeru AP-1 wykonanych przy zastosowaniu testów toksykologicznych (rys. 4.11a i 4.11b) wykazało, że w testach opartych na bakteriach (Microtox oraz MARA) środek został zaklasyfikowany do grupy substancji wysoko toksycznych, natomiast w testach wykonywanych na organizmach wielokomórkowych (Daphtoxkit F magna i Thamnotoxkit) toksyczność okazała się nieco niższa i środek został zaklasyfikowany do grupy substancji toksycznych ($25 \leq TU < 100$). Efekt toksyczny wywołany przez ilość środka (0,025% (V/V)) dawkowaną podczas sporządzania laboratoryjnego płynu szczelinującego jest niewielki (stężenie jest niższe od wartości EC_{50} określonej w najczulszym teście). Pomimo tego środek wykazuje wysokie własności toksyczne, dlatego należy zapobiegać skażeniu środowiska zarówno samym środkiem, jak i roztworami o wyższych stężeniach.



Rys. 4.11. a) Porównanie wyników oznaczenia stężenia toksycznego EC_{50} (a) oraz jednostek toksyczności (b) wyznaczonych dla szeregu rozcieńczeń łamacza struktury polimeru AP-1 przy zastosowaniu różnych testów toksykologicznych

Oznaczona toksyczność środka AP-1 (łamacza struktury polimeru) jest nieco niższa niż opisywanych wcześniej środków BXL.10.OC oraz Revert Flow, chociaż wszystkie te środki zaklasyfikowane zostały do grupy środków wysoko toksycznych na podstawie wyników najbardziej czułych testów.

4.2.2. Omówienie wyników badań płynu szczelinującego sporządzonego w warunkach laboratoryjnych

Sporządzony w warunkach laboratoryjnych płyn szczelinujący poddano analizom fizyko-chemicznym, na podstawie których dokonano podstawowej charakterystyki płynu (tabela 4.9).

Badany płyn szczelinujący wykazuje odczyn zasadowy. Sucha pozostałość na poziomie $10\ 700\ \text{mg}/\text{dm}^3$ w odniesieniu do pozostałości po prażeniu wynoszącej $8\ 800\ \text{mg}/\text{dm}^3$ sugeruje obecność związków ulegających rozkładowi w temperaturach do 600°C – np. związków organicznych (głównie polimerów) lub niektórych soli nieorganicznych (np. siarczanu amonu). Oznaczone wysokie wskaźniki zapotrzebowania na tlen ($\text{ChZT}_{(\text{Cr})} = 19\ 770\ \text{mg}\ \text{O}_2/\text{dm}^3$ oraz $\text{BZT}_5 = 1\ 784\ \text{mg}\ \text{O}_2/\text{dm}^3$) świadczą o znacznej przewodze substancji o właściwościach redukujących nad substancjami utleniającymi znajdującymi się w płynie. Głównymi anionami są chlorki i wodorowęglany, przy niewielkiej obecności siarczanów i węglanów. Główne kationy wchodzące w skład płynu do szczelinowania to: sód, potas oraz w mniejszych ilościach wapń i magnez. Pozostałe kationy, w tym kationy metali ciężkich, są obecne w niewielkich ilościach. Ponadto w składzie płynu do szczelinowania stwierdzono niewielką ilość krzemu i glinu.

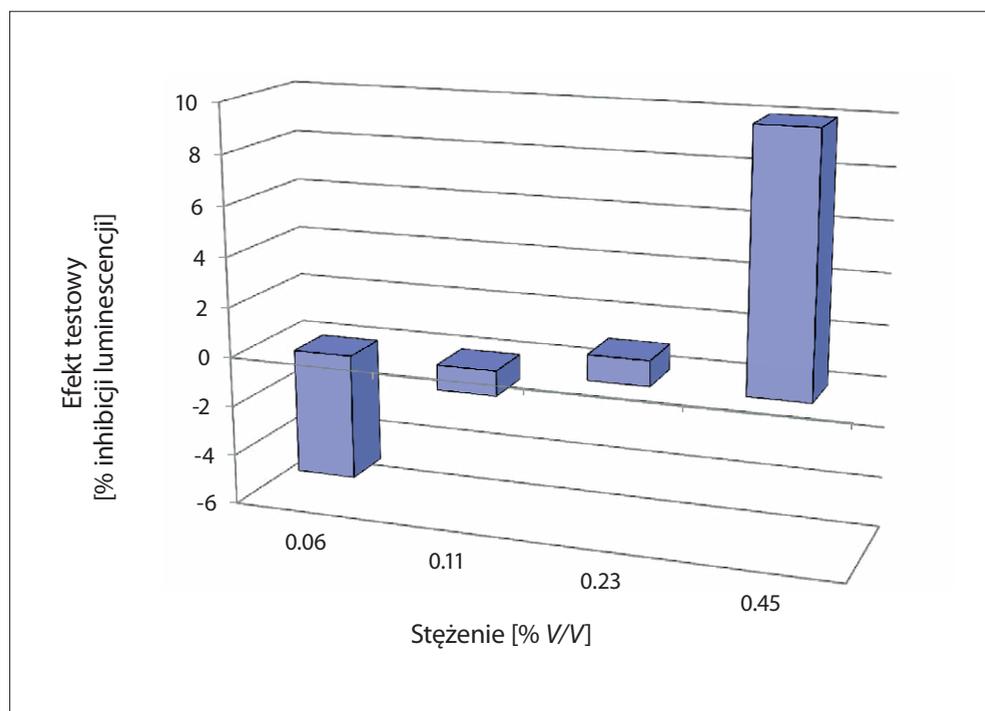
W celu określenia własności toksycznych płynu do hydraulicznego szczelinowania sporządzonego laboratoryjnie wykonano z gotowym płynem taki sam zestaw badań, jak dla poszczególnych środków wchodzących w skład płynu.

Ze względu na zastosowanie środka sieciującego BXL.10.OC sporządzony laboratoryjnie płyn szczelinujący uzyskał strukturę żelu. Uniemożliwiło to bezpośrednie wykonanie testów toksykologicznych i uzyskanie wiarygodnych wyników – zostały ograniczone możliwości poruszania się organizmów testowych oraz pojawiły się trudności z mieszaniem i wykonywaniem rozcieńczeń badanych próbek (uzyskiwano niejednorodny, częściowo żelowany płyn). Zdecydowano o przeprowadzeniu testów toksykologicznych po złamaniu struktury polimeru. Aby to osiągnąć, próbka płynu szczelinującego została ogrzana do temperatury 85°C (na poziomie temperatury występującej w formacjach łupkowych) przez 12 godzin, co pozwoliło poprzez uaktywnienie utleniacza (łamacza struktury AP-1) na częściowe rozerwanie połączeń sieciujących i takie upłynnienie żelu, które umożliwiło wykonanie testów toksykologicznych. Uzyskane wyniki poszczególnych testów: Microtox, MARA, Daphtoxkit F magna, Thamnotoxkit F oraz Phytotoxkit, zostały opisane poniżej.

Wykonany test toksyczności Microtox próbki płynu pozwolił na stwierdzenie, że płyn szczelinujący sporządzony laboratoryjnie nie posiadał własności toksycznych dla bakterii *Vibrio fischeri*. Niemożliwe było wyznaczenie stężenia EC_{50} powodującego 50-proc. inhibicję

luminescencji bakterii testowych. W czasie wykonywania testu stwierdzono, że wraz ze wzrostem rozcieńczenia próbki luminescencja wzrasta ponad wartość określoną dla próbki kontrolnej (rys. 4.12). Jest to spowodowane stworzeniem lepszych warunków do rozwoju bakterii niż w standardowych warunkach testowych – prawdopodobnie obniżeniem stężeń środków toksycznych poniżej wartości progowych oraz korzystnym oddziaływaniem polimeru na wzrost bakterii.

Przeprowadzono badanie oceny ryzyka środowiskowego z wykorzystaniem testu MARA (rys. 4.13). Średnia wartość mikrobiologicznego stężenia toksycznego (odpowiednik EC_{50}) wyniosła $MTC_{\text{sr.}} = 88\%$ (V/V), a najniższe stężenie toksyczne wynoszące $MTC_{\text{min.}} = 30\%$ (V/V) określono dla szczepu nr 6. Zatem płyn nie wykazuje własności toksycznych (toksyczności ostrej). Po przeliczeniu średniej wartości toksyczności na jednostki toksyczności $TU = 1,14$ sporządzony laboratoryjnie płyn do szczelinowania hydraulicznego może zostać zaklasyfikowany do grupy substancji niskotoksycznych ($1 \leq TU < 25$).

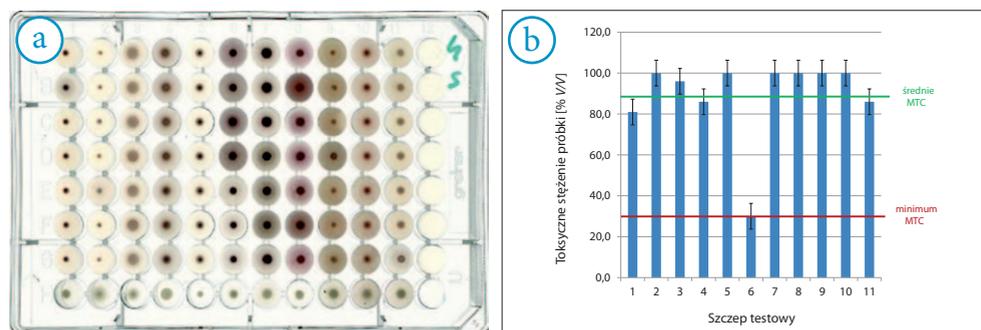


Rys. 4.12. Wyniki testu Microtox wykonanego dla sporządzonego laboratoryjnie płynu szczelinującego po złamaniu struktury

Tabela 4.9. Wyniki analizy fizyko-chemicznej usieciowanego płynu szczelinującego sporządzonego w warunkach laboratoryjnych INiG – PIB

Oznaczenie	Jednostka	Płyn szczelinujący
pH		8,7±0,2
Gęstość (20°C)	[g/cm ³]	1,005±0,001
Sucha pozostałość	[mg/dm ³]	10 721±765
Pozostałość po prażeniu	[mg/dm ³]	8 842±784
Zawiesina ogólna	[mg/dm ³]	68±6
ChZT _(Cr)	[mg O ₂ /dm ³]	19 770±587
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	1 784±124
OWO	[mg/dm ³]	293±25
TPH	[mg/dm ³]	3,9±0,3
SPCz anionowe	[mg/dm ³]	11,6±1,0
SPCz niejonowe	[mg/dm ³]	0,5±0,05
Zawartość chlorków Cl ⁻	[mg/dm ³]	914±52
Zawartość siarczanów SO ₄ ²⁻	[mg/dm ³]	38±5
Zawartość węglanów CO ₃ ²⁻	[mg/dm ³]	24±2
Zawartość wodorowęglanów HCO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	195±14
Zawartość azotanów NO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	1,4±0,11

Oznaczenie	Jednostka	Płyn szczelinujący
Zawartość jonu amonowego NH_4^+	[mg/dm ³]	5,6±0,5
Zawartość fosforanów PO_4^{3-}	[mg/dm ³]	3,2±0,3
Zawartość sodu Na^+	[mg/dm ³]	1 824±128
Zawartość potasu K^+	[mg/dm ³]	792±51
Zawartość wapnia Ca^{2+}	[mg/dm ³]	51,3±4,2
Zawartość magnezu Mg^{2+}	[mg/dm ³]	10,2±0,9
Zawartość żelaza ogólnego Fe_{og}	[mg/dm ³]	0,21±0,02
Zawartość manganu Mn^{2+}	[mg/dm ³]	0,028±0,003
Zawartość miedzi Cu	[mg/dm ³]	0,010±0,001
Zawartość ołowiu Pb	[mg/dm ³]	0,018±0,002
Zawartość cynku Zn	[mg/dm ³]	0,019±0,002
Zawartość cyny Sn	[mg/dm ³]	0,025±0,003
Zawartość niklu Ni	[mg/dm ³]	< 0,01
Zawartość kobaltu Co	[mg/dm ³]	0,015±0,002
Zawartość kadmu Cd	[mg/dm ³]	< 0,01
Zawartość strontu Sr	[mg/dm ³]	0,012±0,002
Zawartość baru Ba	[mg/dm ³]	< 0,01
Zawartość krzemu Si	[mg/dm ³]	1,4±0,12
Zawartość glinu Al	[mg/dm ³]	1,5±0,13



Rys. 4.13. Test oceny ryzyka środowiskowego MARA wykonany dla płynu szczelinującego sporządzonego laboratoryjnie po złamaniu struktury polimeru: a) obraz płytki testowej MARA; b) wyniki testu

Tabela 4.10. Wyniki badań toksyczności ostrej otrzymane dzięki użyciu testu Daphtoxkit F magna (4 powtórzenia) dla laboratoryjnego płynu szczelinującego – test 24- i 48-godzinny

Badana próbka: płyn szczelinujący sporządzony laboratoryjnie	Efekt testowy (śmierć/unieruchomienie organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
	kontrola	6,25% (V/V)	12,5% (V/V)	25% (V/V)	50% (V/V)	100% (V/V)
Test 24-godz.	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	1	0
	0	0	0	0	0	0
suma	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	0/20
EC₅₀ – brak wartości	PE [%]	0	0	0	5	0
Test 48-godz.	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	1	0
	0	0	0	0	0	0
suma	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	0/20
EC₅₀ – brak wartości	0	0	0	0	5	0

Tabela 4.11. Wyniki badań toksyczności ostrej otrzymane dzięki użyciu testu Thamnotoxkit F (3 powtórzenia) dla laboratoryjnego płynu szczelinującego

Badana próbka:		Efekt testowy (przeżywalność organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	6,25% (V/V)	12,5% (V/V)	25% (V/V)	50% (V/V)	100% (V/V)
Płyn szczelinujący sporządzony laboratoryjnie		0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0
Suma:		0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30
EC₅₀ – brak wartości		PE [%]	0	0	0	0	0

Przeprowadzone testy toksyczności ostrej z wykorzystaniem skorupiaków *Daphnia magna* oraz *Thamnocephalus platyurus* pozwoliły na stwierdzenie, że płyn szczelinujący sporządzony laboratoryjnie nie wpływa toksycznie na organizmy testowe (tabele 4.10 i 4.11).

Zarówno w teście Daphtoxkit F magna, jak i Thamnotoxkit F wszystkie organizmy testowe (z wyjątkiem jednego organizmu w teście Daphtoxkit) pozostały żywe, co oznacza, że płyn nie posiada własności toksycznych wpływających niekorzystnie na rozwój organizmów testowych.

Dla próbki płynu szczelinującego sporządzonego laboratoryjnie przeprowadzono badania fitotoksyczności z wykorzystaniem testu Phytotoxkit, zgodnie z metodyką zawartą w instrukcji producenta testu. W teście zastosowano wyselekcjonowane nasiona trzech gatunków roślin: jednoliścienne *Sorghum saccharatum* oraz dwuliścienne *Lepidium sativum* i *Sinapis alba*.

Wykonano szereg rozcieńczeń, po czym określono procent inhibicji kiełkowania i wzrostu korzenia. Wyniki badań zestawiono w tabeli 4.12.

Testowany płyn szczelinujący, sporządzony w warunkach laboratoryjnych z wykorzystaniem testu Phytotoxkit, można zaliczyć do niskotoksycznych.

Tabela 4.12. Wyniki badań fitotoksyczności dla laboratoryjnego płynu szczelinującego otrzymane dzięki przeprowadzeniu testu Phytotoxkit (3 powtórzenia)

Organizm testowany	Kryterium oceny toksyczności	Punkt końcowy reakcji testowej EC ₅₀ – 72h [% (V/V)]	TU
Lepidium sativum	Kiełkowanie nasion	98,1	1,02
Sorghum saccharatum	Kiełkowanie nasion	> 100	< 1
Sinapis alba	Kiełkowanie nasion	> 100	< 1
Lepidium sativum	Wzrost korzeni	74,6	1,34
Sorghum saccharatum	Wzrost korzeni	83,3	1,20
Sinapis alba	Wzrost korzeni	90,9	1,11

4.3. Badania płynu szczelinującego i cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu w formacji łupkowej odwiertu (A)

W celu dokonania weryfikacji danych otrzymanych w badaniach laboratoryjnych pozyskano próbkę płynu szczelinującego stosowanego podczas wykonywania zabiegu hydraulicznego szczelinowania w formacji łupkowej odwiertu (A) położonego na terenie północnej Polski.

Do badań pozyskano próbki cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu, które zostały poddane analizom fizykochemicznym w celu scharakteryzowania ich podstawowych właściwości oraz określenia możliwości zagospodarowania cieczy. Wykonano także badania toksykologiczne, posługując się takim samym zestawem testów, jak w przypadku badań środków chemicznych i sporządzonego laboratoryjnie płynu szczelinującego.

4.3.1. Badanie płynu szczelinującego stosowanego w zabiegach hydraulicznego szczelinowania formacji łupkowej odwiertu (A)

Wykonano analizę fizykochemiczną płynu szczelinującego stosowanego w zabiegu hydraulicznego szczelinowania formacji łupkowej na odwiercie (A) i uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 4.13.

Odczyn badanego płynu szczelinującego był lekko kwaśny, zbliżony do obojętnego. Płyn na bazie polimeru (hydroksypropyloguaru) stosowany do zabiegu hydraulicznego szczelinowania odwiertu (A) charakteryzuje się wysoką suchą pozostałością (na poziomie 5 952 mg/dm³) oraz pozostałością po prażeniu (4 976 mg/dm³), co pozwala na stwierdzenie dużego udziału (około 84%) substancji rozkładających się w temperaturach do 600°C. Podwyższone wskaźniki zapotrzebowania na tlen (ChZT_(Cr) = 7 924 mg O₂/dm³ oraz BZT₅ = 849 mg O₂/dm³) są dowodami obecności substancji o właściwościach redukujących (prawdopodobnie polimeru). Ponadto stwierdzono obecność chlorków (543 mg/dm³) oraz nieznacznych ilości siarczanów, węglanów i wodorowęglanów (254 mg/dm³). Jeśli chodzi o kationy, to odnotowano najwyższą zawartość potasu (921 mg/dm³) i niższą sodu (423 mg/dm³), wapnia i magnezu. W płynie znajdowały się też niewielkie ilości substancji ropopochodnych (TPH) oraz metali ciężkich.

Tabela 4.13. Wyniki analizy fizyko-chemicznej płynu stosowanego do zabiegu hydraulicznego szczelinowania odwiertu (A)

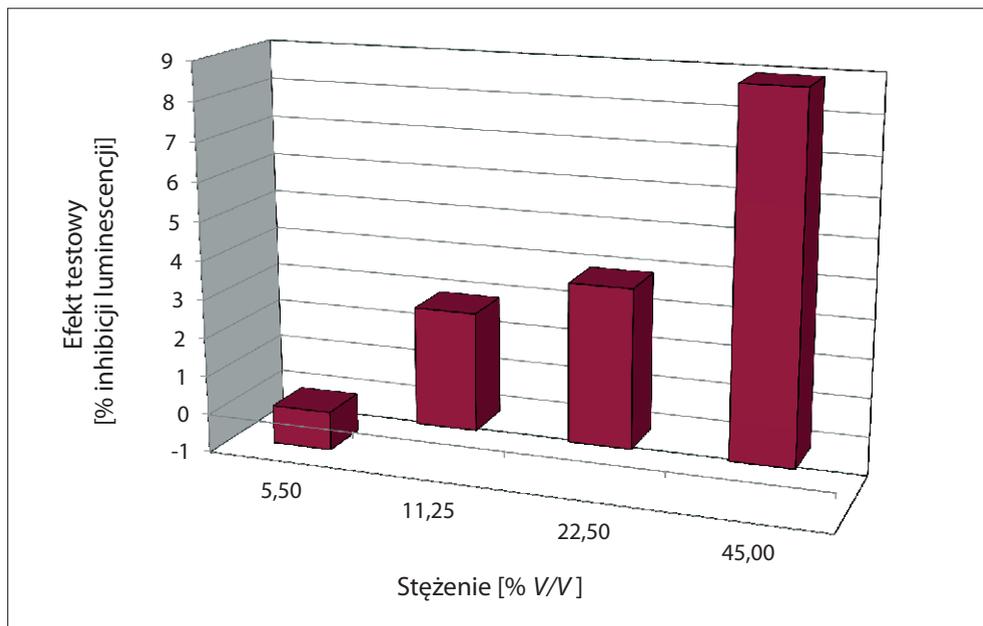
Oznaczenie	Jednostka	Płyn szczelinujący odwiert (A)
pH		6,5±0,2
Gęstość (20°C)	[g/cm ³]	1,003±0,001
Sucha pozostałość	[mg/dm ³]	5 952±458
Pozostałość po prażeniu	[mg/dm ³]	4 976±387
Zawiesina ogólna	[mg/dm ³]	96±9
ChZT _(Cr)	[mg O ₂ /dm ³]	7 924±587

Oznaczenie	Jednostka	Płyn szczelinujący odwiert (A)
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	849±74
OWO	[mg/dm ³]	138±12
TPH	[mg/dm ³]	8,4±0,5
SPCz anionowe	[mg/dm ³]	14,2±1,1
SPCz niejonowe	[mg/dm ³]	1,2±0,3
Zawartość chlorków Cl ⁻	[mg/dm ³]	345±25
Zawartość siarczanów SO ₄ ²⁻	[mg/dm ³]	44±5
Zawartość węglanów CO ₃ ²⁻	[mg/dm ³]	3,2±0,3
Zawartość wodorowęglanów HCO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	254±15
Zawartość azotanów NO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	0,25±0,02
Zawartość jonu amonowego NH ₄ ⁺	[mg/dm ³]	0,38±0,03
Zawartość fosforanów PO ₄ ³⁻	[mg/dm ³]	0,68±0,05
Zawartość sodu Na ⁺	[mg/dm ³]	423±19
Zawartość potasu K ⁺	[mg/dm ³]	921±87
Zawartość wapnia Ca ²⁺	[mg/dm ³]	83±7,1
Zawartość magnezu Mg ²⁺	[mg/dm ³]	12±0,7
Zawartość żelaza ogólnego Fe _{og.}	[mg/dm ³]	2,15±0,1

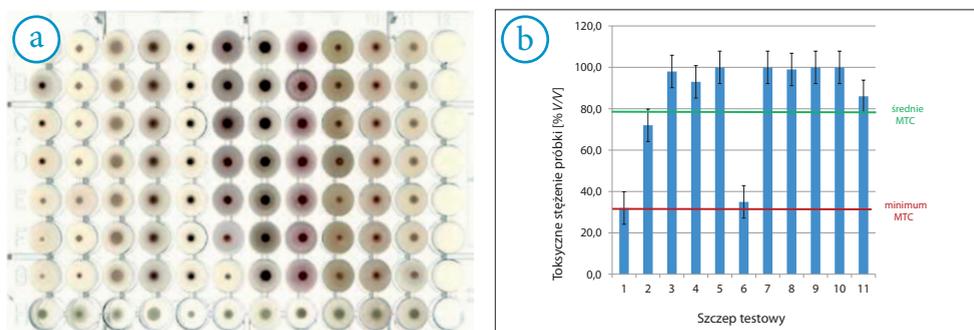
Oznaczenie	Jednostka	Płyn szczelinujący odwiert (A)
Zawartość manganu Mn ²⁺	[mg/dm ³]	0,51±0,03
Zawartość miedzi Cu	[mg/dm ³]	0,12±0,01
Zawartość ołowiu Pb	[mg/dm ³]	0,51±0,04
Zawartość cynku Zn	[mg/dm ³]	0,17±0,02
Zawartość cyny Sn	[mg/dm ³]	< 0,01
Zawartość niklu Ni	[mg/dm ³]	0,015±0,001
Zawartość kobaltu Co	[mg/dm ³]	< 0,01
Zawartość kadmu Cd	[mg/dm ³]	< 0,01
Zawartość strontu Sr	[mg/dm ³]	0,025±0,002
Zawartość baru Ba	[mg/dm ³]	0,014±0,001
Zawartość krzemu Si	[mg/dm ³]	1,61±0,11
Zawartość glinu Al	[mg/dm ³]	0,25±0,02

W celu stwierdzenia potencjalnych zagrożeń dla środowiska naturalnego w przypadku kontaktu z płynem szczelinującym przeprowadzono testy toksykologiczne.

Test toksyczności Microtox oparty na pomiarze luminescencji bakterii *Vibrio fischeri*, wykonany dla próbki płynu stosowanego do hydraulicznego szczelinowania formacji łupkowej odwiertu (A), pozwolił na stwierdzenie, że płyn ten nie posiadał własności toksycznych (rys. 4.14). Zaobserwowano jedynie niewielkie zahamowanie luminescencji, do maksymalnie 9% w kontakcie bakterii z płynem szczelinującym. W przypadku najniższego badanego stężenia zauważono nawet wzrost luminescencji (na poziomie 1%) w porównaniu z próbką kontrolną. Z tego powodu niemożliwe było wyznaczenie stężenia EC₅₀ powodującego 50-proc. inhibicję luminescencji bakterii testowych.



Rys. 4.14. Wyniki testu Microtox wykonanego dla płynu szczelinującego wykorzystanego do wykonania zabiegu na odwiercie (A)



Rys. 4.15. Test oceny ryzyka środowiskowego MARA wykonany dla płynu szczelinującego odwiert (A): a) obraz płytki testowej MARA; b) wyniki testu

Badanie oceny ryzyka środowiskowego z wykorzystaniem testu MARA (rys. 4.15) przeprowadzone dla próbki płynu stosowanego do hydraulicznego szczelinowania forma-

cji łupkowej odwiertu (A) pozwoliło na ustalenie średniej wartości mikrobiologicznego stężenia toksycznego (odpowiednik EC_{50}) na poziomie $MTC_{sr} = 79\%$ (V/V).

W całym teście płyn nie wykazywał własności toksycznych (toksyczności ostrej). Najniższe stężenie toksyczne, wynoszące $MTC_{min.} = 32\%$ (V/V), określono dla szczepu nr 1 oraz niewiele wyższe, wynoszące $MTC_{min.} = 34\%$ (V/V), dla szczepu nr 6. Po przeliczeniu średniej wartości toksyczności na jednostki toksyczności ($TU = 1,27$) można stwierdzić, że płyn szczelinujący wykorzystany podczas hydraulicznego szczelinowania odwiertu (A) może zostać zaklasyfikowany do grupy substancji nisko toksycznych ($1 \leq TU < 25$).

Przeprowadzono także testy toksyczności ostrej z wykorzystaniem skorupiaków *Daphnia magna* oraz *Thamnocephalus platyurus*. Maksymalny efekt testowy (uśmiercenie organizmów) w teście Daphtoxkit F wynosił 10%, natomiast w teście Thamnotoxkit F – 13,33% (V/V) (tabele 4.14 i 4.15). Z tego względu niemożliwe było określenie wartości stężenia EC_{50} (50-proc. efekt toksyczny). Wykonane testy toksykologiczne Daphtoxkit F i Thamnotoxkit F pozwoliły na stwierdzenie, że płyn szczelinujący stosowany do zabiegu hydraulicznego szczelinowania formacji łupkowej odwiertu (A) nie wpływa toksycznie na organizmy testowe.

Tabela 4.14. Wyniki badań toksyczności ostrej dla płynu szczelinującego z odwiertu (A) otrzymane dzięki przeprowadzeniu testu Daphtoxkit F magna (4 powtórzenia) – test 24- i 48-godzinny

Badana próbka: płyn szczelinujący stosowany podczas zabiegu na odwiercie (A)		Efekt testowy (śmierć/unieruchomienie organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	6,25% (V/V)	12,5% (V/V)	25% (V/V)	50% (V/V)	100% (V/V)
Test 24-godz.		0	0	0	0	1	1
		0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0
suma		0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	1/20
EC₅₀ – brak wartości		PE [%]	0	0	0	5	5

Badana próbka: płyn szczelinujący stosowany podczas zabiegu na odwiercie (A)		Efekt testowy (śmierć/unieruchomienie organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	6,25% (V/V)	12,5% (V/V)	25% (V/V)	50% (V/V)	100% (V/V)
Test 48-godz.		0	0	0	0	1	1
		0	0	0	0	0	1
		0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0
suma		0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	2/20
EC₅₀ – brak wartości		0	0	0	0	5	10

Tabela 4.15. Wyniki badań toksyczności ostrej dla płynu szczelinującego z odwiertu (A) otrzymane dzięki przeprowadzeniu testu Thamnotokit F (3 powtórzenia)

Badana próbka:		Efekt testowy (przeżywalność organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	6,25% (V/V)	12,5% (V/V)	25% (V/V)	50% (V/V)	100% (V/V)
Płyn szczelinujący stosowany podczas zabiegu na odwiercie (A)		0	0	0	0	1	2
		0	0	0	0	0	1
		0	0	0	0	0	1
Suma:		0/30	0/30	0/30	0/30	1/30	4/30
EC₅₀ – brak wartości		PE [%]	0	0	0	3,33	13,33

Dla próbki płynu szczelinującego stosowanego do zabiegu hydraulicznego szczelinowania formacji łupkowych odwiertu (A) przeprowadzono badania fitotoksyczności z zastosowaniem testu Phytotoxkit, zgodnie z metodyką zawartą w instrukcji producenta testu. Wykonano szereg rozcieńczeń, a następnie określono procent inhibicji kiełkowania i wzrostu korzeni. Wyniki badań zestawiono w tabeli 4.16. Na podstawie przeprowadzonych badań fitotoksyczności zastosowany płyn do hydraulicznego szczelinowania formacji łupkowej odwiertu (A) można zaliczyć do nietoksycznych.

Tabela 4.16. Wyniki badań fitotoksyczności, otrzymane dzięki przeprowadzeniu testu Phytotoxkit (3 powtórzenia), dla płynu stosowanego w zabiegu hydraulicznego szczelinowania formacji łupkowej odwiertu (A)

Organizm testowy	Kryterium oceny toksyczności	Punkt końcowy reakcji testowej $EC_{50} - 72h\% (V/V)$	TU
Lepidium sativum	Kiełkowanie nasion	99,0	1,01
Sorghum saccharatum	Kiełkowanie nasion	> 100	< 1
Sinapis alba	Kiełkowanie nasion	> 100	< 1
Lepidium sativum	Wzrost korzeni	95,2	1,05
Sorghum saccharatum	Wzrost korzeni	98,1	1,02
Sinapis alba	Wzrost korzeni	96,1	1,04

4.3.2. Badanie cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowej odwiertu (A)

Ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowych odwiertu (A) została pobrana z separatora wstępnego bezpośrednio w trakcie odbioru cieczy z odwiertu. Pobrano 4 próbki cieczy pozabiegowej w odstępach około 12-godzinnych. Próbki zostały poddane analizom fizykochemicznym w celu ustalenia podstawowej charakterystyki cieczy pozabiegowej oraz określenia zmian składu następujących w trakcie jej odbierania po zabiegu hydraulicznego szczelinowania (tabela 4.17).

Odczyny cieczy pozabiegowej oznaczone w kolejnych próbkach były zbliżone do obojętnej z nieznaczną tendencją do wzrostu kwasowości. W początkowym okresie odbierania cieczy pozabiegowej potencjały elektrochemiczne znacznie malały, aby następnie ustabilizować się na poziomie około 110 mV. Oznaczone wartości świadczą o silnym natlenieniu (napowietrzeniu) cieczy, na co mógł mieć wpływ z jednej strony sposób zbierania cieczy zapewniający dobry kontakt z powietrzem (rozpraszanie strumienia wody podczas wpływu do zbiornika), a z drugiej obecność substancji utleniającej (łamacza polimerów) wprowadzanej do płynu szczelinującego. Masy substancji rozpuszczonych wzrastały wraz z kolejnością pobieranych próbek od 32,8 do 76,5 g/dm³. Oznaczona pozostałość po prażeniu także wzrastała od wartości 28,5 do 67,5 mg/dm³ proporcjonalnie do wzrostu masy suchej pozostałości.

Pobrane próbki cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu były dość wysoko zmineralizowane, a także zawierały znaczne ilości (od 9,2% do 13,2%) substancji rozkładających się w temperaturach do 600°C. Oznaczono wysokie zużycie tlenu na poziomie od 5 125 do prawie 8 075 mg O₂/dm³ (wzrost wartości ChZT_(Cr) wraz ze wzrostem ilości wydobytej wody), co świadczy o obecności substancji o właściwościach redukujących, które zostały wymyte ze złoża w trakcie zabiegu szczelinowania.

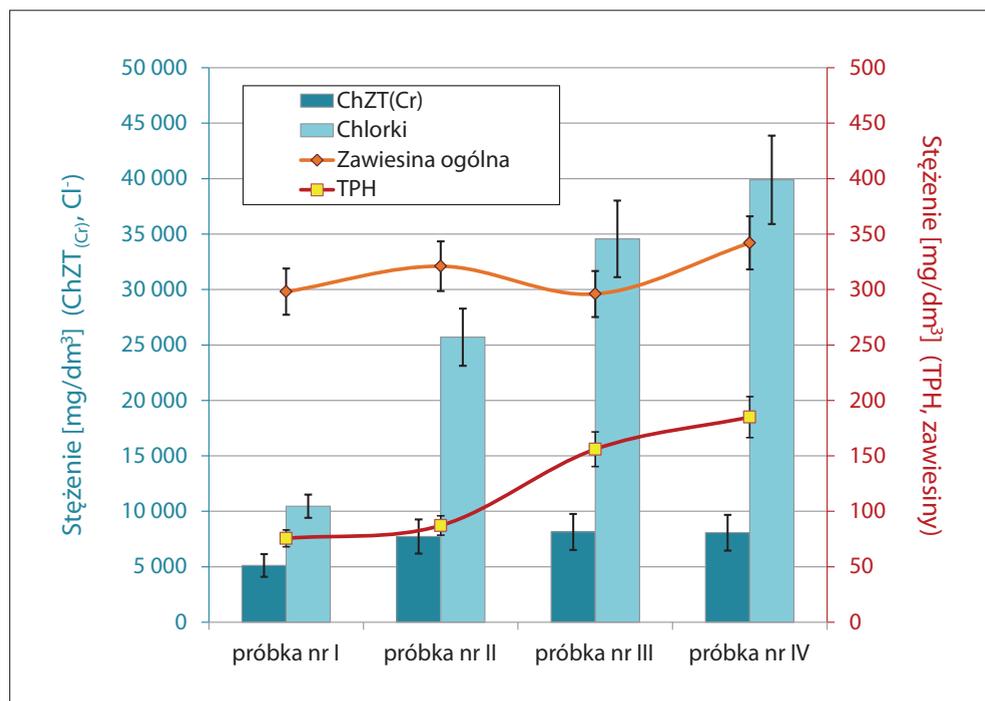
W kolejnych próbkach cieczy pozabiegowej stwierdzono wzrost zawartości chlorków (od 10 500 do 39 881 mg/dm³) (rys. 4.16) oraz w małych ilościach siarczanów (od 84 do 142 mg/dm³). W przypadku wodorowęglanów zauważono natomiast spadek zawartości od 587 do 396 mg/dm³.

Tabela 4.17. Wyniki analizy fizyko-chemicznej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowej odwiertu (A)

Oznaczenie	Jednostka	Ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)			
		Próbka nr I	Próbka nr II	Próbka nr III	Próbka nr IV
pH		6,9±0,2	6,7±0,2	6,6±0,2	6,5±0,2
Eh	[mV]	245±21	159±15	117,3±10	112,7±9
Gęstość (20°C)	[g/cm ³]	1,016±0,002	1,033±0,002	1,044±0,002	1,050±0,002
Sucha pozostałość	[mg/dm ³]	32 781±2 547	50 312±4 087	67 824±5 578	76 516±6 248

Oznaczenie	Jednostka	Ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)			
		Próbka nr I	Próbka nr II	Próbka nr III	Próbka nr IV
Pozostałość po prażeniu	[mg/dm ³]	28 457±2 140	45 912±3 971	60 508±5 012	67 488±5 978
Zawiesina ogólna	[mg/dm ³]	352±27	376±31	296±25	342±30
ChZT _(Cr)	[mg O ₂ /dm ³]	5 125±481	7 731±689	8 139±784	8 075±701
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	458±41	645±59	842±74	809±69
OWO	[mg/dm ³]	238±20	319±29	737±68	748±69
TPH	[mg/dm ³]	85,6±7,2	87,2±6,9	156±14	185±16
BTEX	[mg/dm ³]	1,1±0,15	1,3±0,12	1,6±0,13	1,8±0,13
WWA	[µg/dm ³]	0,01±0,003	0,01±0,003	0,02±0,005	0,02±0,006
SPCz anionowe	[mg/dm ³]	12,1±0,98	11,9±0,78	10,8±0,98	9,7±0,78
SPCz niejonowe	[mg/dm ³]	1,1±0,016	0,7±0,002	0,8±0,003	0,5±0,001
Zawartość chlorków Cl ⁻	[mg/dm ³]	10 458±1 547	25 701±2 145	34 564±3 014	39 881±3 587
Zawartość siarczan. SO ₄ ²⁻	[mg/dm ³]	84±7,2	106±0,9	140±1,2	142±1,2
Zawartość węglanów CO ₃ ²⁻	[mg/dm ³]	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Zawartość wodorowęglanów HCO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	587±45	518±44	457±39	396±31
Zawartość azotanów NO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	0,36±0,03	0,31±0,03	0,29±0,03	0,38±0,03
Zawartość jonu amonowego NH ₄ ⁺	[mg/dm ³]	0,38±0,03	0,42±0,04	0,48±0,04	0,49±0,04
Zawartość fosforan. PO ₄ ³⁻	[mg/dm ³]	0,68±0,07	0,65±0,06	0,59±0,04	0,67±0,06
Zawartość sodu Na ⁺	[mg/dm ³]	4 029±358	9 797±841	13 709±1 114	17 650±1 478

Oznaczenie	Jednostka	Ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)			
		Próbka nr I	Próbka nr II	Próbka nr III	Próbka nr IV
Zawartość potasu K ⁺	[mg/dm ³]	2 458±198	3 638±304	4 680±415	5 089±498
Zawartość wapnia Ca ²⁺	[mg/dm ³]	887±78	2 485±21	4 008±35	4 609±39
Zawartość magnezu Mg ²⁺	[mg/dm ³]	154±12	316±29	559±49	583±51
Zawartość żelaza Fe _{og}	[mg/dm ³]	87,3±8,1	102,5±9,7	98,4±7,9	120,3±11,4
Zawartość manganu Mn ²⁺	[mg/dm ³]	5,6±1,2	6,7±1,5	7,3±1,4	7,8±1,5
Zawartość miedzi Cu	[mg/dm ³]	0,025±0,005	0,035±0,006	0,055±0,008	0,074±0,009
Zawartość ołowiu Pb	[mg/dm ³]	0,041±0,007	0,091±0,010	0,112±0,011	0,123±0,012
Zawartość cynku Zn	[mg/dm ³]	0,029±0,005	0,035±0,006	0,047±0,007	0,051±0,007
Zawartość cyny Sn	[mg/dm ³]	0,014±0,005	0,011±0,004	0,016±0,005	0,019±0,006
Zawartość chromu Cr	[mg/dm ³]	0,014±0,005	0,017±0,005	0,019±0,006	0,020±0,006
Zawartość niklu Ni	[mg/dm ³]	0,012±0,005	0,021±0,005	0,024±0,005	0,023±0,005
Zawartość kobaltu Co	[mg/dm ³]	0,025±0,006	0,032±0,007	0,068±0,011	0,059±0,010
Zawartość kadmu Cd	[mg/dm ³]	0,012±0,004	0,015±0,004	0,015±0,004	0,014±0,004
Zawartość arsenu As	[mg/dm ³]	0,002±0,001	0,003±0,001	0,003±0,001	0,003±0,001
Zawartość strontu Sr	[mg/dm ³]	1,05±0,08	1,78±0,11	1,98±0,12	2,38±0,19
Zawartość baru Ba	[mg/dm ³]	0,59±0,07	0,65±0,07	0,84±0,09	0,91±0,10
Zawartość krzemu Si	[mg/dm ³]	12,5±1,3	12,9±1,3	15,7±1,4	17,6±1,6
Zawartość glinu Al	[mg/dm ³]	0,47±0,05	0,58±0,05	0,78±0,05	0,87±0,06

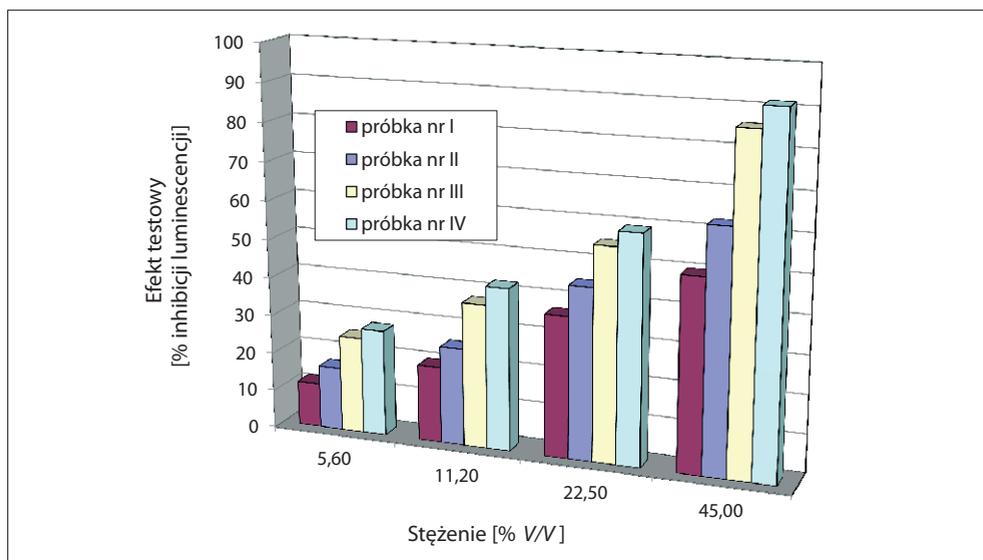


Rys. 4.16. Zmiany zawartości chlorków, ChZT_(Cr), zawiesiny i węglowodorów ropopochodnych (TPH) w kolejnych próbkach pobranych w trakcie odbioru cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

Podczas analizy kationów odnotowano ogólnie wzrost ich zawartości wraz ze wzrastającą mineralizacją próbek cieczy pozabiegowej. Spośród kationów najwyższe zawartości oznaczono dla sodu (od 4 029 do 17 650 mg/dm³), potasu (od 2 458 do 5 089 mg/dm³), wapnia (od 887 do 4 609 mg/dm³) i magnezu (od 154 do 583 mg/dm³). Zawartość żelaza ogólnego oznaczono w zakresie od 87,3 do 120,3 mg/dm³. Ponadto stwierdzono obecność manganu (5,6–7,8 mg/dm³), strontu (1,05–2,38 mg/dm³) i miedzi (0,95–1,52 mg/dm³), a także krzemu (12,5–17,6 mg/dm³). Pozostałe kationy, w tym większość metali ciężkich, oznaczono w małych ilościach, nieprzekraczających 1 mg/dm³. Wyniki analiz chemicznych wskazują, że ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) zawiera głównie składniki występujące w wodach złożowych (solankach). Może to świadczyć z jednej strony o wymywaniu substancji ze strefy przyodwiertowej przez zatłoczony płyn szczelinujący, a z drugiej o dopływie wód złożowych do odwiertu przez wykonane szczeliny.

W celu określenia skali potencjalnego zagrożenia stwarzanego przez ciecz pozabiegową po hydraulicznym szczelinowaniu dla środowiska przeprowadzono serię testów toksykologicznych. Zastosowano taki sam jak w przypadku poprzednich badań zestaw, który obejmował testy: Microtox, MARA, Daphtoxkit F magna, Thamnotoxkit F i Phytotoxkit.

Przeprowadzony test toksyczności ostrej Microtox wykazał zróżnicowane własności toksyczne próbek cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A). Wraz ze wzrostem ilości wydobytej cieczy (w kolejności próbki od nr I do nr IV) wzrastała wartość EC_{50} (stężenie powodujące 50-proc. zahamowanie luminescencji bakterii *Vibrio fischeri*) określona w teście. Dla próbki wody nr I wartość EC_{50} nie została w rzeczywistości określona zgodnie z założeniami testu. Jednak ze względu na fakt, iż przy maksymalnym stężeniu próbki możliwym do zbadania w teście (45% (V/V)) inhibicja luminescencji została określona na poziomie 49,9% (V/V), przyjęto następującą wartość stężenia toksycznego wywołującego 50-proc. efekt testowy: $EC_{50} = 45,0\%$ (V/V). W przypadku testu przeprowadzonego dla próbki nr II $EC_{50} = 28,5\%$ (V/V), dla próbki nr III $EC_{50} = 19,0\%$ (V/V) i dla próbki nr IV $EC_{50} = 16,0\%$ (V/V) (rys. 4.17). Wzrost toksyczności dla kolejnych próbek korelował ze wzrostem ich mineralizacji, zawartości węglowodorów ropopochodnych oraz wskaźnika $ChZT_{(Cr)}$.

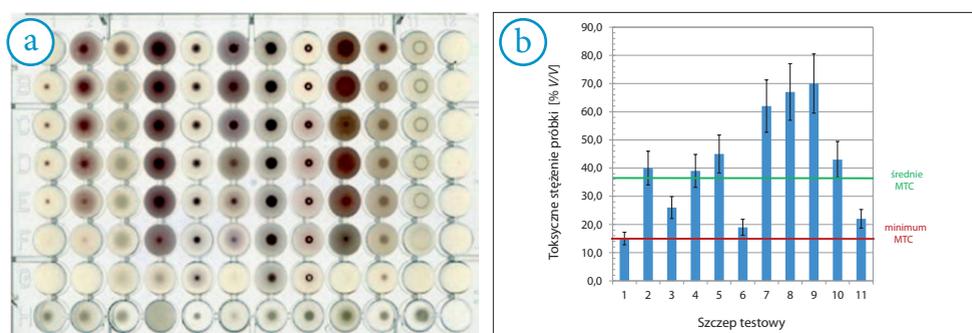


Rys. 4.17. Wyniki testu Microtox® wykonanego dla próbek cieczy pozabiegowej odebranych z odwiertu (A) po zabiegu hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowej

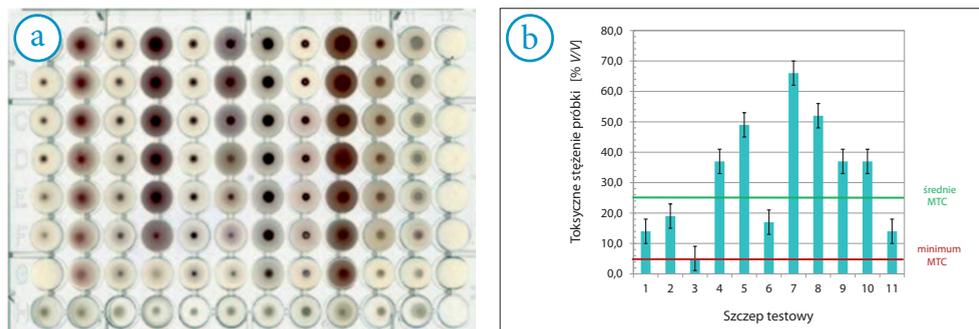
Test oceny ryzyka środowiskowego MARA został wykonany dla czterech próbek cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (rys. 4.17–4.20). Wyniki tego testu także wykazały różnice we własnościach toksycznych kolejno badanych próbek. Wyniki testu dla próbki cieczy pozabiegowej nr I pozwoliły na ustalenie średniej wartości mikrobiologicznego stężenia toksycznego ($MTC_{\text{śr.}}$) na poziomie 36% (V/V) (rys. 4.17). Dla tej samej próbki najniższe stężenie toksyczne wyniosło $MTC_{\text{min.}} = 15\%$ (V/V) dla szczepu nr 1, a stężenie o wartości 19% (V/V) okazało się toksyczne dla szczepu nr 2. Najwyższą odporność (stężenie toksyczne powyżej 50% (V/V)) wykazały szczepy nr 7, 8 i 9.

Próbka nr II wykazała wyższą toksyczność dla organizmów testowych stosowanych w teście MARA. Średnia wartość stężenia toksycznego dla całego testu wyniosła $MTC_{\text{śr.}} = 25\%$ (V/V), natomiast minimalne stężenie toksyczne oznaczono dla organizmu nr 3 na poziomie $MTC_{\text{min.}} = 5,1\%$ (V/V) (rys. 4.18). Wysoką odporność ($MTC > 50\%$) na własności toksyczne próbki wykazały szczepy nr 7 i 8.

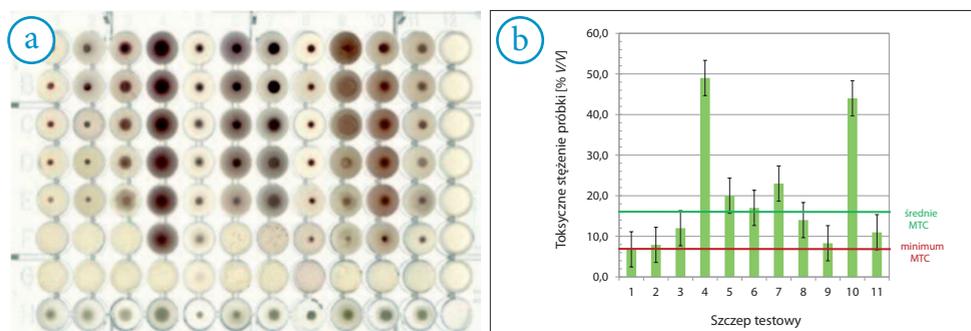
Jeszcze wyższe własności toksyczne posiadała próbka nr III (rys. 4.20). W przypadku testu MARA przeprowadzonego dla tej próbki oznaczono średnie mikrobiologiczne stężenie toksyczne (odpowiednik EC_{50}) na poziomie $MTC_{\text{śr.}} = 16\%$ (V/V). Najbardziej czułym organizmem okazał się szczep nr 1, dla którego $MTC_{\text{min.}} = 6,8\%$ (V/V), a kolejne dwa organizmy były niewiele mniej czułe: szczep nr 2 ($MTC = 7,9\%$ (V/V)) i szczep nr 3 ($MTC = 8,3\%$ (V/V)). W przypadku próbki nr III najbardziej odpornymi okazały się szczepy nr 4 i 10, które wykazywały MTC na poziomie powyżej 40% (V/V), znacznie odbiegając od pozostałych szczepów testowych.



Rys. 4.18. Test oceny ryzyka środowiskowego MARA wykonany dla próbki nr I cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A): a) obraz płytki testowej MARA; b) wyniki testu

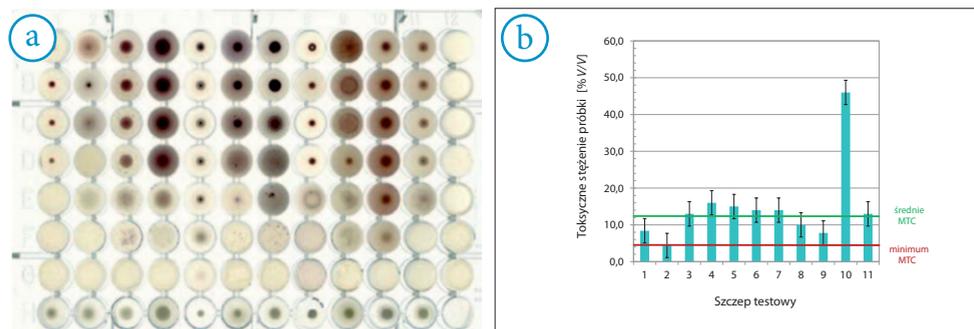


Rys. 4.19. Test oceny ryzyka środowiskowego MARA wykonany dla próbki nr II cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A): a) obraz płytki testowej MARA; b) wyniki testu



Rys. 4.20. Test oceny ryzyka środowiskowego MARA wykonany dla próbki nr III cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A): a) obraz płytki testowej MARA; b) wyniki testu

Najwyższą toksyczność dla szczepów mikroorganizmów wykorzystywanych w teście MARA wykazała, zgodnie z przypuszczeniami, próbka cieczy pozabiegowej nr IV (rys. 4.21). Średnia wartość mikrobiologicznego stężenia toksycznego została wyznaczona na poziomie $MTC_{\text{śr.}} = 12\% (V/V)$ – nieco niższym niż dla próbki nr III. Najbardziej czuły okazał się szczep nr 2, dla którego wartość $MTC_{\text{min.}}$ wyniosła $4,4\% (V/V)$. Ponadto MTC poniżej $10\% (V/V)$ wykazały szczepy nr 9 ($MTC = 7,8\% (V/V)$) i nr 1 ($MTC = 8,4\% (V/V)$). Najmniej czuły okazał się szczep nr 10, którego MTC_{max} wyniosło $46\% (V/V)$. Pozostałe szczepy wykazywały mikrobiologiczne stężenie toksyczne na poziomie wyraźnie poniżej $20\% (V/V)$.



Rys. 4.21. Test oceny ryzyka środowiskowego MARA wykonany dla próbki Nr IV cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A): a) obraz płytki testowej MARA; b) wyniki testu

Po przeliczeniu wyników na jednostki toksyczności ustalono, że wszystkie próbki można zaliczyć do grupy substancji średnio toksycznych.

Test toksyczności oparty na skorupiakach *Daphnia magna*, przeprowadzony dla próbek cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A), potwierdził występowanie składników toksycznych, negatywnie wpływających na organizmy żywe (tabele 4.18–4.21). Stężenie wywołujące 50-proc. efekt toksyczny dla 24-godzinnego czasu inkubacji w przypadku próbki cieczy pozabiegowej nr I wynosiło $EC_{50} = 50\%$ (V/V), a dla 48-godzinnego – $EC_{50} = 38,5\%$ (V/V). Wyższe własności toksyczne wykazała dla organizmów testowych próbka cieczy pozabiegowej nr II – w teście 24-godz. $EC_{50} = 34\%$ (V/V), a w teście 48-godz. $EC_{50} = 28,5\%$ (V/V). Jeszcze wyższe toksyczności wykazały próbki nr III i IV. Dla próbki nr III test 24-godz. pozwolił na określenie EC_{50} na poziomie 21% (V/V), a test 48-godz. – na poziomie 18% (V/V), podczas gdy dla próbki nr IV wartości te odpowiednio wynosiły $EC_{50} = 18,5\%$ (V/V) (test 24-godz.) i $EC_{50} = 15\%$ (V/V) (test 48-godz.). Po przeliczeniu uzyskanych wyników na jednostki toksyczności odnotowano, że pomimo różnic we własnościach toksycznych wszystkie badane próbki mogą zostać zaliczone do klasy próbek nisko toksycznych ($1 \leq TU < 25$) zarówno w teście 24-godz. (TU od 2,0 do 5,4), jak i 48-godz. (TU od 2,6 do 6,7).

Kolejnym testem opartym na skorupiakach (*Thamnocephalus platyurus*) i wykonanym dla próbek cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) był test Thamnotoxkit F (tabele 4.22–4.25). Wyniki testu wskazały na wzrost własności toksycznych kolejnych próbek cieczy pozabiegowej, który był skorelowany ze wzrostem mineralizacji wody oraz zawartości węglowodorów ropopochodnych. Oznaczone wartości stężeń wywołujące 50-

proc. efekt toksyczny (śmierć/unieruchomienie organizmów) wzrastały od $EC_{50} = 32\%$ (V/V) (dla próbki nr I), poprzez $EC_{50} = 27,5\%$ (V/V) (próbka nr II) i $EC_{50} = 15\%$ (V/V) (próbka nr III), aż do $EC_{50} = 13\%$ (V/V) (dla próbki nr IV). Po przeliczeniu stężeń toksycznych na wartości jednostek toksyczności stwierdzono, że wszystkie badane próbki w teście Thamnotoxkit F można zaklasyfikować do grupy niskiej toksyczności ($1 < TU < 25$).

Tabela 4.18. Wyniki badań toksyczności ostrej otrzymane dzięki wykonaniu testu Daphtoxkit F magna (4 powtórzenia) dla próbki cieczy pozabiegowej (próbka nr I) po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) – test 24- i 48-godzinny

Badana próbka: ciecz pozabiegowa próbka nr I		Efekt testowy (śmierć/unieruchomienie organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	6,25% (V/V)	12,5% (V/V)	25% (V/V)	50% (V/V)	100% (V/V)
Test 24-godz.		0	0	0	1	3	4
		0	0	0	1	2	3
		0	0	1	1	2	3
		0	1	1	2	3	5
suma		0/20	1/20	2/20	5/20	10/20	15/20
$EC_{50} = 50,0\%$ (V/V)	TU = 2,00	PE [%]	5	10	25	50	75
Test 48-godz.		0	1	1	2	3	4
		0	0	0	1	2	3
		0	0	1	2	3	4
		0	1	2	2	4	5
suma		0/20	2/20	4/20	7/20	12/20	16/20
$EC_{50} = 38,5\%$ (V/V)	TU = 2,60	0	10	20	35	60	80

Tabela 4.19. Wyniki badań toksyczności ostrej otrzymane dzięki wykonaniu testu Daphtoxkit F magna (4 powtórzenia) dla próbki cieczy pozabiegowej (próbka nr II) po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) – test 24- i 48-godzinny

Badana próbka: ciecz pozabiegowa próbka nr II		Efekt testowy (śmierć/unieruchomienie organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	6,25% (V/V)	12,5% (V/V)	25% (V/V)	50% (V/V)	100% (V/V)
Test 24-godz.		0	0	0	1	3	4
		0	0	1	2	4	4
		0	1	1	3	4	5
		0	0	0	1	2	4
suma		0/20	1/20	2/20	7/20	13/20	17/20
EC₅₀ = 34,0% (V/V)	TU = 2,94	PE [%]	5	10	35	65	85
Test 48-godz.		0	0	1	3	4	5
		0	1	1	2	3	4
		0	1	2	3	4	5
		0	0	0	1	4	4
suma		0/20	2/20	4/20	9/20	15/20	18/20
EC₅₀ = 28,5% (V/V)	TU = 3,51	0	10	20	45	75	90

Tabela 4.20. Wyniki badań toksyczności ostrej otrzymane dzięki przeprowadzeniu testu Daphtoxkit F magna (4 powtórzenia) dla próbki cieczy pozabiegowej (próbka nr III) po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) – test 24- i 48-godzinny

Badana próbka: ciecz pozabiegowa próbka nr III		Efekt testowy (śmierć/unieruchomienie organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	6,25% (V/V)	12,5% (V/V)	25% (V/V)	50% (V/V)	100% (V/V)
Test 24-godz.		0	0	1	2	3	4
		0	0	2	3	3	5
		0	1	2	3	5	5
		0	1	1	3	4	5
suma		0/20	2/20	6/20	11/20	15/20	19/20
EC₅₀ = 34% (V/V)	TU = 2,94	PE [%]	10	30	55	75	95
Test 48-godz.		0	1	1	2	4	5
		0	1	2	3	4	5
		0	2	3	4	5	5
		0	1	2	3	4	5
suma		0/20	5/20	8/20	12/20	17/20	20/20
EC₅₀ = 28,5% (V/V)	TU = 3,51	0	25	40	60	85	100

Tabela 4.21. Wyniki badań toksyczności ostrej otrzymane dzięki wykonaniu testu Daphtokit F magna (4 powtórzenia) dla próbki cieczy pozabiegowej (próbka nr IV) po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) – test 24- i 48-godzinny

Badana próbka: ciecz pozabiegowa próbka nr IV		Efekt testowy (śmierć/unieruchomienie organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	6,25% (V/V)	12,5% (V/V)	25% (V/V)	50% (V/V)	100% (V/V)
Test 24-godz.		0	0	1	2	3	5
		0	1	2	3	5	5
		0	0	2	4	5	5
		0	1	2	3	4	5
suma		0/20	2/20	7/20	12/20	17/20	20/20
EC₅₀ = 34% (V/V)	TU = 2,94	PE [%]	10	35	60	85	100
Test 48-godz.		0	1	2	4	5	5
		0	2	2	3	5	5
		0	2	3	4	5	5
		0	1	2	3	4	5
suma		0/20	6/20	9/20	14/20	19/20	20/20
EC₅₀ = 28,5% (V/V)	TU = 3,51	0	30	45	70	95	100

Tabela 4.22. Wyniki badań toksyczności ostrej otrzymane dzięki przeprowadzeniu testu Thamnotoxkit F (3 powtórzenia) dla próbki cieczy pozabiegowej (próbka nr I) po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) – test 24-i 48-godzinny

Badana próbka:		Efekt testowy (śmiertelność organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	6,25% (V/V)	12,5% (V/V)	25% (V/V)	50% (V/V)	100% (V/V)
Ciecz pozabiegowa próbka nr I		0	1	2	5	6	8
		0	1	2	4	7	8
		0	0	1	3	7	9
Suma:		0/30	2/30	5/30	12/30	20/30	25/30
EC₅₀ = 32,0% (V/V)	TU = 3,13	PE [%]	6,6	16,6	40	66,6	83,3

Tabela 4.23. Wyniki badań toksyczności ostrej otrzymane dzięki wykonaniu testu Thamnotoxkit F (3 powtórzenia) dla próbki cieczy pozabiegowej (próbka nr II) po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) – test 24- i 48-godzinny

Badana próbka:		Efekt testowy (śmiertelność organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	6,25% (V/V)	12,5% (V/V)	25% (V/V)	50% (V/V)	100% (V/V)
Ciecz pozabiegowa próbka nr II		0	1	2	5	7	9
		0	1	2	4	8	9
		0	2	3	5	7	10
Suma:		0/30	4/30	7/30	14/30	22/30	28/30
EC₅₀ = 28,0% (V/V)	TU = 3,57	PE [%]	13,3	23,3	46,6	73,3	93,3

Tabela 4.24. Wyniki badań toksyczności ostrej otrzymane dzięki wykonaniu testu Thamnotoxkit F (3 powtórzenia) dla próbki cieczy pozabiegowej (próbka nr III) po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) – test 24- i 48-godzinny

Badana próbka:		Efekt testowy (śmiertelność organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	6,25% (V/V)	12,5% (V/V)	25% (V/V)	50% (V/V)	100% (V/V)
Ciecz pozabiegowa próbka nr III		0	1	5	8	9	10
		0	1	3	6	9	10
		0	2	4	7	8	9
Suma:		0/30	4/30	12/30	21/30	26/30	29/30
EC₅₀ = 15,0% (V/V)	TU = 6,67	PE [%]	13,3	40	70	86,6	96,6

Tabela 4.25. Wyniki badań toksyczności ostrej otrzymane dzięki przeprowadzeniu testu Thamnotoxkit F (3 powtórzenia) dla próbki cieczy pozabiegowej (próbka nr IV) po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) – test 24- i 48-godzinny

Badana próbka:		Efekt testowy (śmiertelność organizmów) dla poszczególnych rozcieńczeń					
		kontrola	6,25% (V/V)	12,5% (V/V)	25% (V/V)	50% (V/V)	100% (V/V)
Ciecz pozabiegowa próbka nr IV		0	3	4	7	9	10
		0	4	6	8	10	10
		0	2	5	8	9	10
Suma:		0/30	9/30	15/30	23/30	28/30	30/30
EC₅₀ = 12,5% (V/V)	TU = 8,0	PE [%]	30	50	76,6	93,3	100

Badania fitotoksyczności dla kolejnych próbek cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowej odwiertu (A) przeprowadzono z wykorzystaniem testu Phytotoxkit, zgodnie z metodyką zawartą w instrukcji producenta testu. Wyniki badań – procent inhibicji kiełkowania i wzrostu korzenia dla wyselekcjonowanych roślin – zestawiono w tabeli 4.26.

Wyniki testu wskazały wzrost własności toksycznych kolejnych próbek cieczy pozabiegowej, który był skorelowany ze wzrostem mineralizacji wody. Oznaczone wartości stężeń wywołujące 50-proc. efekt toksyczny (kiełkowanie organizmów) wzrastały od EC_{50} : 29,1–24,6% (V/V) (dla próbki nr I), poprzez EC_{50} : 19,3–12,7% (V/V) (próbka nr II) i EC_{50} : 17,8–11,8% (V/V) (próbka nr III), aż do EC_{50} : 7,2–5,6% (V/V) (dla próbki nr IV). Po przeliczeniu stężeń toksycznych na wartości jednostek toksyczności (TU), biorąc pod uwagę kiełkowanie roślin jako kryterium oceny toksyczności, stwierdzono, że wszystkie badane próbki w teście Phytotoxkit zawierają się w zakresie: 3,37–15,9.

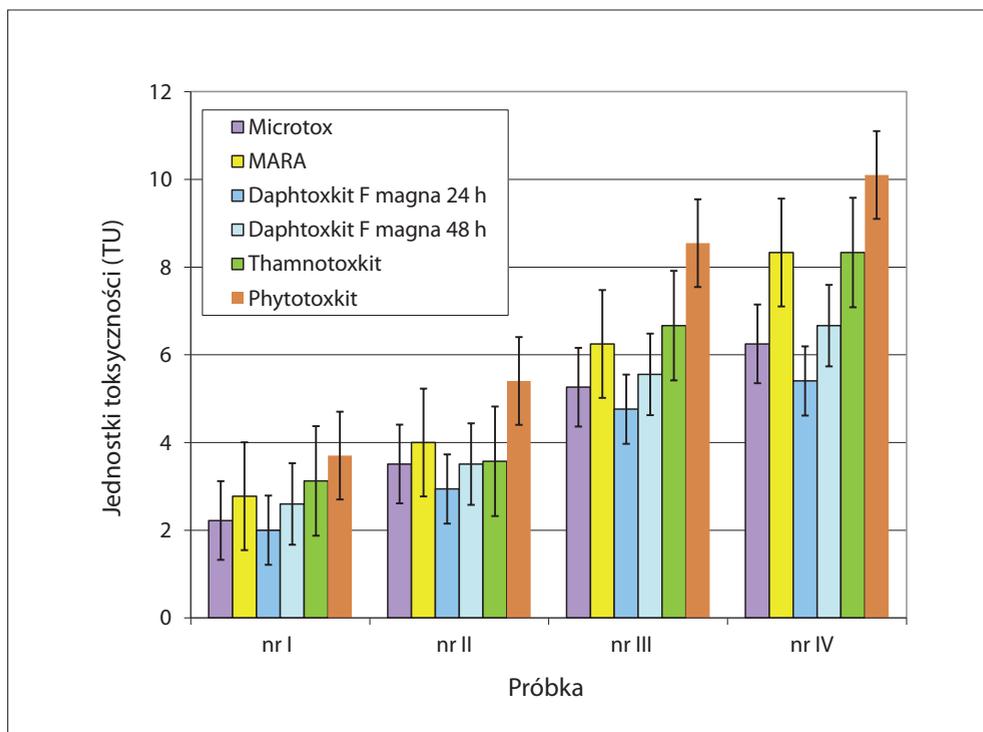
Oznaczone wartości stężeń wywołujące 50-proc. efekt toksyczny (wzrost korzenia roślin) wzrastały natomiast od EC_{50} : 27,9–21,9% (V/V) (dla próbki nr I), poprzez EC_{50} : 17,8–14,8% (V/V) (próbka nr II) i EC_{50} : 7,2–5,9% (V/V) (próbka nr III), aż do EC_{50} : 5,1–4,7% (V/V) (dla próbki nr IV). Po przeliczeniu stężeń toksycznych na wartości jednostek toksyczności (TU), biorąc pod uwagę wzrost korzeni roślin jako kryterium oceny toksyczności, stwierdzono, że wszystkie badane próbki w teście Phytotoxkit zawierają się w zakresie: 3,58–21,1.

Tabela 4.26. Wyniki badań fitotoksyczności testem Phytotoxkit (3 powtórzenia) dla próbek cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowej odwiertu (A)

Organizm testowy	Kryterium oceny toksyczności	Punkt końcowy reakcji testowej $EC_{50} - 72h\%$ (V/V)	TU
Próbka nr I cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)			
Lepidium sativum	Kiełkowanie nasion	24,6	4,05
Sorghum saccharatum	Kiełkowanie nasion	28,8	3,47
Sinapis alba	Kiełkowanie nasion	29,6	3,37
Lepidium sativum	Wzrost korzeni	21,8	4,58

Organizm testowy	Kryterium oceny toksyczności	Punkt końcowy reakcji testowej $EC_{50} - 72h\% (V/V)$	TU
Sorghum saccharatum	Wzrost korzeni	27,3	3,65
Sinapis alba	Wzrost korzeni	27,9	3,58
Próbka nr II cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)			
Lepidium sativum	Kiełkowanie nasion	16,7	6,0
Sorghum saccharatum	Kiełkowanie nasion	18,1	5,5
Sinapis alba	Kiełkowanie nasion	21,3	4,7
Lepidium sativum	Wzrost korzeni	15,8	6,3
Sorghum saccharatum	Wzrost korzeni	18,3	5,5
Sinapis alba	Wzrost korzeni	18,8	5,3
Próbka nr III cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)			
Lepidium sativum	Kiełkowanie nasion	9,8	10,2
Sorghum saccharatum	Kiełkowanie nasion	12,5	8,0
Sinapis alba	Kiełkowanie nasion	13,0	7,7
Lepidium sativum	Wzrost korzeni	8,9	11,2
Sorghum saccharatum	Wzrost korzeni	11,2	8,9
Sinapis alba	Wzrost korzeni	12,6	7,9
Próbka nr IV cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)			
Lepidium sativum	Kiełkowanie nasion	8,2	12,2
Sorghum saccharatum	Kiełkowanie nasion	10,3	9,7

Organizm testowy	Kryterium oceny toksyczności	Punkt końcowy reakcji testowej $EC_{50} - 72h\% (V/V)$	TU
Sinapis alba	Kiełkowanie nasion	11,1	9,0
Lepidium sativum	Wzrost korzeni	7,7	13,0
Sorghum saccharatum	Wzrost korzeni	9,7	10,3
Sinapis alba	Wzrost korzeni	10,1	9,9



Rys. 4.22. Wartości jednostek toksyczności (TU) obliczone dla wszystkich testów przeprowadzonych na próbkach cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

Testowane rośliny wykazują zróżnicowaną wrażliwość na zanieczyszczenia zawarte w badanych próbkach. Dla próbek nr I i II najbardziej wrażliwa jest *Lepidium sativum*, natomiast dla próbek nr III i IV wrażliwość testowanych roślin jest zbliżona.

Porównanie wyników badań toksyczności ostrej (wyrażonych w jednostkach toksyczności) wykonanych z wykorzystaniem testów toksykologicznych bezpośredniego kontaktu dla czterech próbek cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) pozwoliło na stwierdzenie, że próbki wykazują wzrost własności toksycznych wraz ze wzrostem mineralizacji oraz zawartości substancji ropopochodnych (rys. 4.22). Wzrost ten był wykazywany we wszystkich przeprowadzonych testach, choć jego wartości określone w poszczególnych testach dla kolejnych próbek były zróżnicowane.

Według przyjętej klasyfikacji toksyczności wszystkie badane próbki cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowej odwiertu (A) powinny zostać zaszeregowane do grupy substancji o niskiej toksyczności – wartości jednostek toksyczności zostały określone w zakresie $1 < TU < 25$. Takie zaklasyfikowanie próbek zostało potwierdzone przez wyniki wszystkich wykonanych testów.

5. Wstępne procesy oczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowej odwiertu (A)

Przeprowadzone analizy fizyko-chemiczne próbek cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertów wykonanych w formacjach łupkowych dowodzą, że są to w większości cieczy o podwyższonym stopniu zasolenia oraz znacznej zawartości zanieczyszczeń organicznych – takich jak: pozostałości polimeru, substancje ropopochodne, środki powierzchniowo czynne – oraz nieorganicznych – zawiesin i substancji rozpuszczonych (chlorków, wodorowęglanów, siarczanów, kationów sodu, potasu wapnia i magnezu), a także żelaza zarówno w postaci rozpuszczonej (kationy Fe^{2+} i Fe^{3+}), jak i w formie osadów (tlenki). Zagospodarowanie cieczy pozabiegowej o takim składzie wymaga przeprowadzenia procesów oczyszczania w celu usunięcia zanieczyszczeń w zależności od wybranego kierunku utylizacji. Ciecz ta nie nadaje się także bezpośrednio do wykorzystania jako baza (lub dodatek) do sporządzania kolejnych partii płynów szczelinujących ze względu na obecność zarówno zanieczyszczeń organicznych, jak i nadmiernej ilości substancji rozpuszczonych. W celu powtórnego wykorzystania części (lub całości) cieczy pozabiegowej konieczne jest jej głębokie oczyszczenie (odsolenie).

Do przeprowadzenia zaawansowanych technologicznie procesów odsalania, zarówno membranowych, jak i termicznych, konieczne jest spełnienie wymagań dotyczących obecności różnego rodzaju zanieczyszczeń w odsalanych wodach, które mogą powodować obniżenie efektywności procesów, a nawet uszkodzenie stosowanych urządzeń. Obecność wielu składników o bardzo zróżnicowanych własnościach zmusza do zastosowania wstępnych procesów oczyszczania, które mają na celu usunięcie części zanieczyszczeń i przygotowanie cieczy do głębokiego oczyszczania.

5.1. Ocena możliwości rozkładu polimerów organicznych wchodzących w skład cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu pobranej z odwiertu (A)

Procedury przeprowadzenia zabiegu hydraulicznego szczelinowania przewidują, że transport podsadzki zachodzi dzięki usieciowanej strukturze polimeru w płynie szczelinującym. Struktura ta nadaje płynowi szczelinującemu wystarczająco wysoką lepkość, aby przenieść materiał podsadzkowy (o odpowiednio dobranej granulacji) w głąb szczeliny powstałej na skutek wytworzenia wysokiego ciśnienia. Po wykonaniu tego zadania struktura polimerowa powinna zostać na tyle uszkodzona, aby umożliwić maksymalny odzysk płynu szczelinującego (już bez podsadzki). Realizowane jest to poprzez zastosowanie łamacza polimeru, przeważnie nadsiarczanu amonu z różnymi dodatkami dobranymi odpowiednio do rodzaju polimeru, rodzaju sieciownika i innych parametrów wykonywanego zabiegu hydraulicznego szczelinowania. Po aktywowaniu reakcji utleniania, najczęściej w wyniku wzrostu temperatury w złożu, następuje rozkład wiązań sieciujących, a lepkość polimeru (płynu szczelinującego) obniża się, ułatwiając jego wypływ na powierzchnię.

Niestety reakcja ta nie zachodzi do końca i w wodzie z wypływu zwrotnego obserwowana jest podwyższona lepkość wywołana przez pozostałość struktury sieciowej polimeru. Możliwe jest także powtórne powstawanie wiązań sieciujących w wyniku przebiegu różnych procesów wynikających ze zmian składu płynu oraz zmian parametrów (np. temperatury i ciśnienia).

Pozostająca w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu resztkowa struktura polimerowa utrudnia lub w niektórych przypadkach wręcz uniemożliwia przeprowadzenie procesów oczyszczania i odsalania wody. Do zjawisk wywoływanych przez resztki usieciowanego polimeru należą m.in.:

- utrwalenie emulsji ropno(olejowo)-wodnych,
- utrwalenie i utrudnienie separacji zawiesin,
- utrudnienie prowadzenia procesu flotacji i utleniania podczas napowietrzania drobnopęcherzykowego,
- stabilizacja piany powstającej podczas napowietrzania,
- utrudnienie przebiegu procesu koagulacji z flokulacją, a zwłaszcza sedymentacji osadów pokoagulacyjnych,
- przyspieszanie kolmatacji filtrów i obniżenie efektywności procesu filtracji zarówno na filtrach standardowych, jak i w przypadku membranowych procesów ultra- i nanofiltracji,

- utrudnienie lub uniemożliwienie procesów elektrodializy i odwróconej osmozy z powodu powstawania zjawiska „foulingu”,
- obniżenie efektywności procesów wyparnych (zwłaszcza podciśnieniowych procesów niskotemperaturowych),
- zahamowanie wzrostu kryształów soli podczas procesu krystalizacji.

Ponadto obecność usieciowanego polimeru powoduje zmianę własności fizyko-chemicznych cieczy pozabiegowej: wzrost lepkości, wzrost chemicznego i biologicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT i BZT₅), co przekłada się bezpośrednio na wzrost własności szkodliwych dla środowiska (nadmierne zużycie tlenu). Zwiększenie lepkości powoduje obniżenie szybkości procesów dyfuzyjnych oraz możliwości przemieszczania się mikroorganizmów. Wszystkie te zjawiska wpływają negatywnie na możliwość zachodzenia procesów naturalnej biodegradacji zanieczyszczeń organicznych i samooczyszczania się cieczy pozabiegowej (w przypadku cieczy o niskim zasoleniu).

Wszystkie wymienione powyżej zjawiska mogą spowodować poważne utrudnienia i obniżenie zakładanej efektywności podczas prowadzenia procesów wstępnego oczyszczania i odsalania cieczy pozabiegowych po hydraulicznym szczelinowaniu. Z tego powodu konieczne jest opracowanie skutecznych metod umożliwiających maksymalne złamanie resztkowej struktury polimerowej.

W ramach realizowanych prac podjęto się przeprowadzenia badań nad możliwością złamania struktury polimerowej za pomocą dwóch metod:

- biodegradacji usieciowanej struktury polimeru z zastosowaniem wyselekcjonowanych szczepów bakteryjnych (biopreparatu),
- metody chemicznej polegającej na rozkładzie usieciowanej struktury polimeru poprzez utlenienie silnym utleniaczem.

5.1.1. Badania możliwości wykorzystania mikroorganizmów do rozkładu polimerów w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

Głównym składnikiem płynu szczelinującego do zabiegów hydraulicznego szczelinowania w formacjach łupkowych, oprócz wody, jest rozpuszczalny polimer. Stosowane są przeważnie polimery na bazie guaru i jego pochodnych (np. HPG – hydroksypropyloguar, CMHPG – karboksymetylo-hydroksypropyloguar), pochodne celulozy (HEC – hydroksyetyloceluloza, HPC – hydroksypropyloceluloza) oraz poliakryloamid.

Polimery organiczne, które znalazły zastosowanie w technologii płynów szczelinujących, są produktami rozpuszczalnymi w wodzie, które w środowisku wodnym silnie pęcznią i tworzą roztwory o dużej lepkości. Ich cechą charakterystyczną jest to, że są to związki niejonowe, a ich cząsteczki zbudowane są z monomerów połączonych wiązaniami glikozydowymi (np. α -1,3, α -1,4, β -1,6 czy β -1,4). Do przygotowywania płynu szczelinującego wykorzystuje się przeważnie hydroksypropyloguar. Jest on zbudowany z monomerów galaktozy i mannozy (tzw. galaktomannan). Rdzeń tworzą reszty mannozy połączone wiązaniami β -1,4. Do co drugiej reszty mannozowej przyłączone są wiązaniami α -1,6 reszty galaktozy, tworzące krótkie łańcuchy boczne.

Płyn szczelinujący po zakończonym zabiegu szczelinowania zawiera znaczącą ilość polimeru, który utrudnia kolejne odzyskanie wody w celu ponownego wykorzystania bądź bezpiecznego odprowadzenia jej do środowiska. Ze względu na swoją budowę chemiczną hydroksypropyloguar jest odporny na szereg czynników, takich jak temperatura, zmiany pH czy działanie środków chemicznych. Ponieważ jest jednak naturalnym polimerem, nie jest odporny na działanie enzymów wydzielanych przez mikroorganizmy. Enzymami odpowiedzialnymi za degradację hydroksypropyloguaru są: beta-mannanaza (przecina wiązania pomiędzy monomerami mannozy wewnątrz łańcucha), beta-mannozydaza (odcina ostatnią resztę mannozy od końca nieredukującego cząsteczki polimeru) i alfa-galaktozydaza, usuwające reszty galaktozy z łańcuchów bocznych [123]. Jednakże wiele mikroorganizmów nie posiada zdolności równoczesnej syntezy wszystkich trzech enzymów, np. *Bacillus subtilis* degraduje galaktomannan wyłącznie z wykorzystaniem beta-mannanazy [124]. Dlatego, podobnie jak w przypadku biologicznego rozkładu innych złożonych związków chemicznych, najlepsze efekty uzyskuje się, stosując łączne działanie wielu mikroorganizmów [125]. Celem pracy było zbadanie, czy można, wykorzystując mikroorganizmy, usunąć polimer (hydroksypropyloguar) z cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) w formacji łupkowej.

Omówienie wyników badań procesu biodegradacji polimeru

Badania przeprowadzono na próbach cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A). Mikroorganizmy wykorzystane do badań pochodziły z następujących źródeł: biopreparat Frac-Bac™ i Gum-Bac™ otrzymane z firmy Micro-Bac International (USA). Oba te preparaty zawierają mikroorganizmy pochodzenia naturalnego i posiadają atest PZH, co oznacza, że są bezpieczne dla zdrowia ludzkiego i mogą być bez przeszkód importowane do Polski. Zostały zaprojektowane tak, aby można było z ich użyciem usuwać uszkodzenia strefy przyodwiertowej spowodowane przez związki polimerowe (Frac-Bac™) i stosować je do rozkładu polimeru – hydroksypropyloguaru (Gum-Bac™).

Badanie liczebności mikroorganizmów znajdujących się w biopreparatach oraz w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) wykonywano poprzez wysianie 1 ml płynu i 10-krotne kolejne rozcieńczenia na podłoże agarowe stałe (bulion wzbogacony + 15 g agaru zawierającego jako dodatek glukozę 0,2% (V/V)).

Proces degradacji polegał na wprowadzaniu biopreparatów (Frac-Bac™ i Gum-Bac™) do prób wody z wypływu zwrotnego po zabiegu hydraulicznego szczelinowania tak, aby liczba mikroorganizmów wynosiła ok. $1 \cdot 10^8$ jtk/cm³. Proces ten trwał 20 dni. Po tym okresie zatrzymywano go poprzez usunięcie mikroorganizmów (na drodze filtracji) i mierzono stężenie pozostałego polimeru względem próby kontrolnej pozbawionej mikroorganizmów.

Oznaczenie stopnia degradacji polimeru guarowego

Z każdej badanej próby pobierano po 2 ml i przesączało przez sączek (w celu usunięcia zanieczyszczeń) do oddzielnych probówek. Następnie do każdej probówki dodawano po 8 ml 20-proc. H₂SO₄, po czym umieszczano probówki w łaźni wodnej w temp. 90°C. Czas hydrolizy wynosił minimum 4 godz. Po tym okresie z każdej probówki pobierano po 1 ml hydrolizatu i przenoszono do nowej probówki. Następnie zobojętniano każdą próbkę przez dodanie niewielkiej objętości stężonego KOH. Później postępowano zgodnie z metodą opracowaną przez Millera [126]. Do każdej probówki dodawano po 1 ml odczynnika dinitrosalicylowego i inkubowano w łaźni wodnej w temp. 90°C przez kolejne 10 min. Probówki chłodzono, do każdej dodawano po 10 ml wody destylowanej i po dokładnym wymieszaniu mierzono absorbancję przy długości fali 540 nm względem próby ślepej na spektrofotometrze Marcel Media. Jako standardu użyto roztworu mannozy o stężeniu 1,8 mg/ml w zakresie 0,5–5 mM. Posłużono się jednak arbitralną jednostką „% degradacji” w celu lepszego odzwierciedlenia faktycznego poziomu rozkładu danego polimeru (względem wartości wyjściowej dla polimeru, który nie uległ degradacji w próbie kontrolnej).

Ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) zawierała dość dużą liczbę mikroorganizmów, która wynosiła: $3,1 \cdot 10^6 \pm 7,8 \cdot 10^5$ jtk/cm³ mikroorganizmów tlenowych oraz $6,5 \cdot 10^4 \pm 5,9 \cdot 10^3$ jtk/cm³ mikroorganizmów beztlenowych i $6,2 \cdot 10^3 \pm 4,5 \cdot 10^3$ jtk/cm³ grzybów (przeważnie grzybów pleśniowych). Wartości te, zwłaszcza duża liczba mikroorganizmów tlenowych oraz obecność grzybów, sugerują, że ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) została zanieczyszczona mikroorganizmami po skończonym procesie szczelinowania. Mikroorganizmy te nie posiadały zdolności degradowania polimeru guarowego, natomiast przez cały czas trwania eksperymentu ich liczba utrzymywała się na zbliżonym poziomie. Może to sugerować, że ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu oprócz gumy guarowej zawierała również inne związki organiczne, które mogą stanowić źródło węgla i energii dla mikroorganizmów.

Doświadczenia z wykorzystaniem biopreparatów wykazały, że mikroorganizmy w nich zawarte są w stanie dokonać degradacji polimeru. Wyniki zestawiono w tabeli 5.1. Polimer poddany przez 20 dni działaniu mikroorganizmów zawartych w preparacie Frac-Bac™ ulegał częściowej degradacji (stopień degradacji względem próby kontrolnej wyniósł 44,98%). Może to oznaczać, że mikroorganizmy te nie posiadają pełnej aktywności enzymatycznej (3 enzymy), co przekłada się na brak zdolności do całkowitej degradacji polimeru. Mikroorganizmy odcinają jedynie boczne reszty galaktozy lub także końcowe reszty mannozy ze struktury polimeru guarowego (jest to proces powolny). Jednak spadek liczby mikroorganizmów w porównaniu z wartością wyjściową wskazuje raczej na pierwszą możliwość, tym bardziej że stosunek reszt galaktozowych do mannozowych wynosi w polimerze guarowym przeciętnie 1:1,6.

Mikroorganizmy znajdujące się w preparacie Gum-Bac™ działały znacznie skuteczniej, degradując 88,56% polimeru guarowego zawartego w wodzie z wypływu zwrotnego po zabiegu hydraulicznego szczelinowania. Ich liczba utrzymywała się na poziomie zbliżonym do wyjściowego (odpowiednio $1,9 \cdot 10^8$ i $2,5 \cdot 10^8$), co wskazuje na to, że cały czas wykorzystywały one polimer guarowy jako źródło węgla (tzn. zarówno reszty galaktozy, jak i mannozy).

Tabela 5.1. Zdolność degradacji polimeru obecnego w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu pochodzącej z odwiertu (A) przez mikroorganizmy obecne w biopreparatach

Biopreparat	Stopień degradacji polimeru [%]	Początkowa liczba mikroorganizmów [jtk/cm ³]	Końcowa liczba mikroorganizmów [jtk/cm ³]
Frac-Bac™	44,98	$1,5 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^6$
Gum-Bac™	88,56	$1,3 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^8$

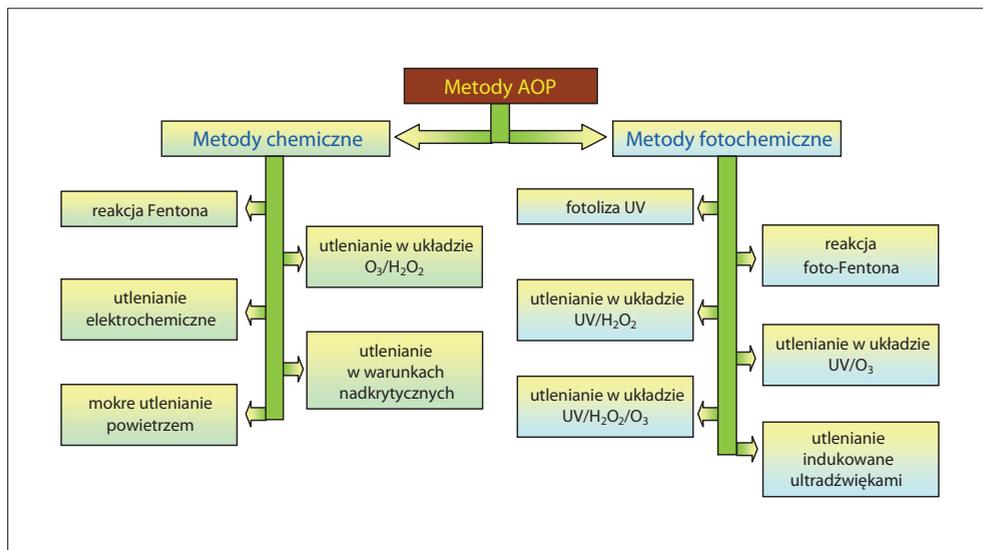
Otrzymane wyniki wskazują jednoznacznie, że polimer guarowy (lub jego pochodna) znajdujący się w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu z odwiertu (A) ulega procesowi biodegradacji, pod warunkiem dobrania odpowiedniego konsorcjum mikroorganizmów. Najlepsze wyniki uzyskano, wykorzystując komercyjnie dostępny produkt Gum-Bac™ (firmy Micro-Bac International).

W żadnym przypadku nie stwierdzono 100-proc. degradacji, przy czym jednak należy pamiętać, że zastosowana metoda kolorymetryczna oznaczania cukrów redukujących ma tylko ograniczone zastosowanie – w przypadku złożonego układu może nieść spore niedokładności. Tym bardziej że nie dysponowano próbą referencyjną, która sama w sobie mogłaby częściowo absorbować przy tej samej długości fali (byłby nią płyn o identycznym składzie, ale pozbawiony dodatku polimerowego). Możliwe też, że polimer został zdegradowany w obu przypadkach całkowicie, a właściwości redukcyjne zachowują wolne monobądź oligosacharydy powstałe w wyniku rozbicia struktury polimeru, a niewykorzystane jeszcze przez mikroorganizmy jako źródło węgla. Dość wysoka liczba mikroorganizmów zarówno w próbie kontrolnej, jak i w próbie poddanej działaniu preparatu Frac-Bac™ może wskazywać na obecność innego niż polimer źródła węgla, które stanowi podstawę funkcjonowania mikroorganizmów.

Uzyskane wyniki są satysfakcjonujące i zgodne z obserwacjami innych badaczy. Według najnowszych doniesień literaturowych [125], stosując także konwencjonalny proces biologiczny można usunąć znaczące ilości gumy guarowej z cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu.

5.1.2. Badania możliwości wykorzystania silnych utleniaczy do rozkładu polimerów w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

W procesach oczyszczania wód i ścieków szczególnie trudnym zagadnieniem jest usuwanie trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych, takich jak: związki aromatyczne, fenole, aldehydy, aminy, barwniki, węglowodory ropopochodne, pestycydy itp. W stosunku do takich zanieczyszczeń konwencjonalne metody oczyszczania są bardzo często niewystarczające i konieczne jest stosowanie dodatkowych procesów oczyszczania. Jednym z takich procesów jest głębokie utlenianie (*Advanced Oxidation Processes – AOP*) [127, 128, 129]. Istnieje cały szereg metod opartych na prowadzeniu procesów utleniania z wykorzystaniem silnych utleniaczy wspomaganych dodatkowo przez różne czynniki (katalizatory) fizyczne lub chemiczne: promieniowanie UV, ultradźwięki, katalizatory chemiczne (np. Fe^{2+} , TiO_2) itp. [130]. Jedną z zalet metody głębokiego utleniania jest fakt, że przy odpowiednim doborze warunków prowadzenia procesu można uzyskać całkowitą mineralizację zanieczyszczeń organicznych lub przy niepełnym utlenieniu uzyskać prostsze cząsteczki, które mogą być bardziej podatne na biodegradację.

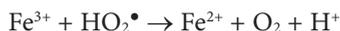
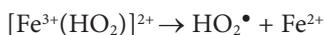


W procesach głębokiego utleniania, oprócz wody utlenionej i ozonu, mogą być stosowane inne czynniki utleniające, jak np. nadmanganian potasu, chlor i jego związki (chlorany, nadchlorany) itp. Stosowanie związków chloru może jednak prowadzić do powstawania trudno usuwalnych chlorowanych związków organicznych.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą głębokiego utleniania jest stosowana na skalę przemysłową od lat 60. XX wieku reakcja Fentona wraz z jej licznymi modyfikacjami. Utlenianie związków organicznych w tej metodzie najefektywniej zachodzi przy pH = 3–4. Odczynnik Fentona to układ Fe²⁺/H₂O₂, w którym wytwarzane są rodniki hydroksylowe. Mechanizm reakcji Fentona obejmuje wiele etapów i są to głównie reakcje rodnikowe. W pierwszym etapie następuje rozkład H₂O₂ inicjowany i katalizowany przez jony Fe²⁺ w środowisku kwaśnym zgodnie z reakcją 1. Jony Fe²⁺ są niezbędne do generowania rodników hydroksylowych z nadtlenku wodoru.



Kolejne etapy reakcji prowadzą do odtwarzania jonów Fe²⁺ z jonów Fe³⁺:



Powstające rodniki OH^\bullet reagują ze związkami organicznymi, w wyniku czego w szeregu reakcji powstają produkty przejściowe, np. kwasy karboksylowe powodujące obniżenie pH, czy też w przypadku obecności w utlenianych związkach atomów azotu: aminy, aminokwasy i kationy amoniowe – powodujące wzrost pH, itp.

5.1.3. Badania zastosowania nadtlenu wodoru w procesach głębokiego utleniania zanieczyszczeń organicznych w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

W celu określenia możliwości usunięcia lepkości wywołanej usieciowaną strukturą polimerową (rozkładu polimeru) przeprowadzono serię testów efektywności stosowania głębokiego utleniania. Do badań wybrano metodę utleniania nadtlaniem wodoru w różnych stężeniach. Jako promotor reakcji utleniania posłużyła podwyższona temperatura. W badaniach laboratoryjnych jako utleniacz wykorzystano perhydrol (30-proc. roztwór wody utlenionej).

Jako metodę określania efektywności procesu łamania struktury polimeru przyjęto oznaczenie stopnia degradacji polimeru guarowego wykorzystane podczas badań możliwości biodegradacji polimeru (opis procedury oznaczenia przedstawiono w rozdziale 5.1.1). Badania przeprowadzono na cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbki nr I i nr IV).

W pierwszej serii badań próbki cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) zostały poddane działaniu różnych ilości odczynnika utleniającego (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 i 7,0%_{obj.}) w temperaturze pokojowej i pozostawione na 5 dni.

Wyniki analizy stopnia degradacji polimeru w próbkach przed i po wykonaniu testu pozwoliły na stwierdzenie, że struktura sieciowa polimerów zastosowanych do sporządzenia

płynów szczelinujących była odporna na działanie utleniacza w temperaturze pokojowej (20°C). Stwierdzono obniżenie zawartości polimeru na poziomie maksymalnie 16% (dla próbki nr I) w stosunku do wartości zmierzonej dla próbki wyjściowej, dla dawki perhydrolu wynoszącej 7% (tabela 5.2). Najniższe dawki (0,1% i 0,5%) nie powodowały degradacji polimeru w widocznym stopniu.

Tabela 5.2. Uzyskany stopień degradacji polimeru dla różnych dawek środka utleniającego po 7 dniach stabilizacji w temperaturze 20°C

Oznaczenie	Próbka cieczy pozabiegowej	Dawka perhydrolu [% obj.]					
		0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0
Stopień degradacji polimeru [%]	nr I	–	–	1,31	3,06	8,44	16,14
	nr IV	–	–	–	1,75	5,41	11,56

Kolejna seria badań polegała na sprawdzeniu podatności struktury sieciowej polimeru na utlenianie w wysokich temperaturach. Badane próbki cieczy ogrzewano do temperatury badania, która wynosiła: 50°C, 70°C i 90°C. Do ogrzanych próbek cieczy dozowano perhydrol w ilościach: 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 i 7,0%_{obj.}, i mieszano. Próbki utrzymywano w danej temperaturze przez 10 minut, a następnie pozostawiano do schłodzenia.

W wyniku dawkowania perhydrolu następowała gwałtowna reakcja uwalniania tlenu i utleniania zawartych w wodzie substancji. W kontakcie z silnym utleniaczem utlenieniu ulegał nie tylko polimer, lecz także inne związki o własnościach redukcyjnych. Szczególnie dobrze widoczne było to w przypadku utleniania żelaza – obserwowano wytrącanie się osadów i szybkie odbarwienie roztworu. Ze względu na obecność innych substancji, które zostają utlenione podczas dozowania utleniacza, optymalna dawka środka utleniającego powinna zostać dobrana indywidualnie dla danej partii cieczy pozabiegowej.

Pomiary wykonane po schłodzeniu próbek do temperatury pokojowej wykazały zróżnicowany stopień degradacji polimeru (tabela 5.3). W przypadku stosowania niższych temperatur i niskich dawek perhydrolu nie następowała degradacja polimeru. Spowodowane jest to prawdopodobnie obecnością substancji łatwiej utlenialnych niż wiązania polimerowe. Zwiększanie dawki utleniacza oraz wzrost temperatury procesu powodowały szybki wzrost

stopnia degradacji pozostałości polimeru obecnych w badanych cieczach pozabiegowych po hydraulicznym szczelinowaniu. Maksymalną, całkowitą degradację polimeru stwierdzono przy zastosowaniu dawki wynoszącej 7% perhydrolu w temperaturze 90°C. Wysoką degradację polimeru stwierdzono także przy dawce 7% perhydrolu w temperaturze 70°C (98,2% degradacji w próbce nr I i 94,9% degradacji w próbce nr IV) oraz przy dawce 5% perhydrolu w temperaturze 90°C (61,4% dla próbki nr I oraz 52,4% dla próbki nr IV).

Tabela 5.3. Stopień degradacji polimeru dla różnych dawek środka utleniającego w trzech temperaturach

Oznaczenie	Próbka cieczy pozabiegowej	Dawka perhydrolu [% obj.]					
		0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0
Stopień degradacji polimeru [%]	temperatura testu 50°C						
	nr I	–	–	5,19	7,40	21,52	36,85
	nr IV	–	–	–	4,38	11,79	25,65
	temperatura testu 70°C						
	nr I	–	2,14	6,32	14,68	61,47	98,2
	nr IV	–	–	1,17	8,81	52,39	94,9
	temperatura testu 90°C						
	nr I	0,50	8,21	18,74	32,52	88,4	100
	nr IV	–	5,69	16,69	25,14	79,6	100

Przeprowadzone badania wskazują, że możliwe jest usunięcie do 100% pozostałości polimeru z próbek cieczy pozabiegowej, jednakże pociąga to za sobą konieczność stosowania dość dużych ilości silnych utleniaczy oraz prowadzenia procesu w wysokich temperaturach.

5.2. Procesy koagulacji i flokulacji jako metody wstępnego oczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

Podczas degradacji pozostałości polimeru w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu przy zastosowaniu silnego utleniacza zostają utlenione częściowo także inne zanieczyszczenia – węglowodory ropopochodne, substancje organiczne, a żelazo i mangan mogą zostać utlenione do wyższych stopni utlenienia, co skutkuje wytrącaniem trudno rozpuszczalnych tlenków i usunięciem tych substancji z roztworu w postaci osadów lub zawiesin. Podczas procesu biodegradacji polimeru, częściowej degradacji – choć prawdopodobnie w mniejszym stopniu – mogą ulec także węglowodory ropopochodne oraz inne substancje organiczne. Jony metali (Fe^{2+}) zostają utlenione jedynie w przypadku natlenienia wody podczas kontaktu z powietrzem, co prowadzi do pewnego wzrostu potencjału elektrochemicznego.

W cieczy pozabiegowej pozostają nadal substancje (zanieczyszczenia) przeszkadzające w prowadzeniu procesów odsalania lub zagospodarowania/utyliczacji cieczy w inny sposób. Są to substancje nierozpuszczone (zawiesiny i osady), część substancji organicznych oraz ropopochodnych. Jednym z bardziej efektywnych procesów umożliwiających usunięcie tych grup zanieczyszczeń jest koagulacja.

5.2.1. Mechanizm procesu koagulacji

Jednym z podstawowych procesów oczyszczania ścieków jest koagulacja. Polega ona na łączeniu się cząsteczek koloidu w skupiska, które po uzyskaniu odpowiedniej wielkości wypadają z układu w postaci osadu. Jest to osiągnięte poprzez destabilizację zawiesiny koloidalnej pod wpływem cząsteczek o wysokiej gęstości ładunku jonowego. Koagulacja zachodzić może na dwa sposoby:

- 1) działanie taką ilością kationów na zawiesinę koloidalną, która równa jest ładunkowi ujemnemu zgromadzonemu na drobinach zawiesiny; w takim przypadku koagulacja zachodzi bezpośrednio na zasadzie neutralizacji ładunków;
- 2) działanie na zawiesinę koloidalną polimerem o niskim ciężarze cząsteczkowym (20 000 – 1 000 000 a.j.m.) i wysokim ładunku kationowym; kiedy taki polimer wchodzi w kontakt z ujemnie naładowaną drobiną zawiesiny, jego łańcuch może być całkowicie zaadsorbowany na fragmencie

powierzchni drobiny z wytworzeniem się na niej pola kationowego; taka adsorpcja redukuje ujemny potencjał powierzchni drobiny, zmniejszając stabilizującą ją ładunek elektryczny; drobiny stają się dipolami, które zaczynają się przyciągać i zderzać; zaczynają oddziaływać siły Van der Waalsa, łącząc (mostkując) drobiny osadów i destabilizując zawiesinę; taka koagulacja charakteryzuje się wyższym stopniem agregacji niż koagulacja przy pomocy jonów metali.

Rodzaj i dawkę koagulantu w procesie koagulacji należy dobierać na drodze badań wykonywanych indywidualnie dla każdego rodzaju ścieków. Przegląd literatury dotyczącej zastosowania poszczególnych koagulantów może stanowić pewną wskazówkę metodologiczną. W procesie koagulacji najczęściej stosowanymi związkami chemicznymi są sole glinu (siarczan glinu, glinian sodu, chlorek glinu oraz chlorki poliglinu – nowoczesne środki o wysokiej efektywności), a także żelaza – chlorek żelaza (III) i siarczan żelaza (III). Spośród polimerowych koagulantów do oczyszczania ścieków można używać wodnych roztworów usieciowanych kationowych żywic o niskim ciężarze cząsteczkowym.

Najczęściej stosowanym i najtańszym koagulantem, spośród koagulantów glinowych, jest siarczan glinu (III), jednak w ostatnich latach coraz większą popularność zdobywają chlorki poliglinu. Koagulanty w wyniku hydrolizy tworzą trudno rozpuszczalne wodorotlenki o dobrych zdolnościach sorpcyjnych. W teorii klasycznej, zgodnie z regułą Schultza-Hardy'ego, skuteczność destabilizacyjna jonu koagulacyjnego wiąże się z wielkością jego ładunku. Zdolności koagulacyjne jonów w zależności od ich wartościowości mają się do siebie jak:

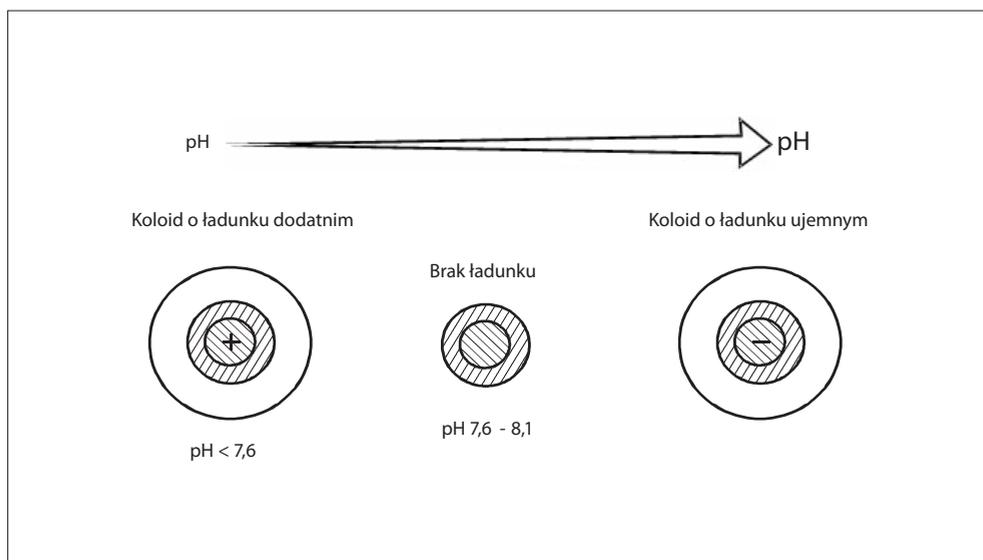
$$M^+:M^{2+}:M^{3+} = 1:50:1000,$$

a więc najlepsze zdolności koagulacyjne ma jon Al^{3+} [131].

Zasadniczym aspektem technologicznym procesu koagulacji jest konieczność utrzymania powstającego wodorotlenku glinowego w postaci zawiesiny, gdyż jest on odpowiedzialny za efekt koagulacji. Równowaga pomiędzy nierozpuszczoną i rozpuszczoną formą występowania $Al(OH)_3$ zależy od odczynu wody. Wodorotlenek glinowy jest związkiem amfoterycznym, co oznacza, że reakcje rozpuszczania wodorotlenku glinowego zachodzą w środowisku zarówno kwaśnym, jak i zasadowym. W danym zakresie pH do roztworu

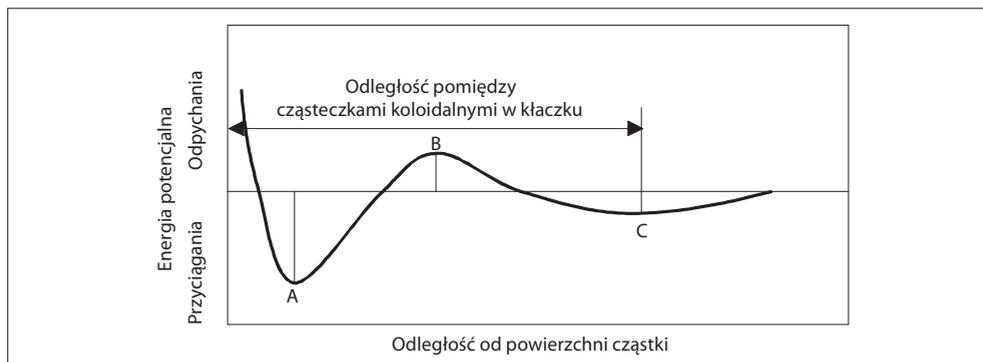
przechodzą zatem bądź kationy glinu Al^{3+} , a dokładnie $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, bądź aniony wodorotlenku glinowego $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, a dokładnie $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O}_2)]^-$.

Wartości stężeń tych jonów wykazują, że rozpuszczalność wodorotlenku glinowego rośnie w zakresie pH mniejszych od 5,0 i większych od 9,0. W zakresie odczynów pomiędzy 5,5–7,5 wodorotlenek jest praktycznie nierozpuszczalny. Własności amfoteryczne wodorotlenku glinowego mają również wpływ na budowę powstających cząstek koloidalnych (rys. 5.1.) [132].



Rys. 5.1. Budowa cząstki koloidalnej $\text{Al}(\text{OH})_3$

Ładunek elektryczny cząstki koloidalnej wodorotlenku glinu uzależniony jest od odczynu wody. W zakresie niskich pH wody cząstka obdarzona jest ładunkiem dodatnim, który nadają jej kationy Al^{3+} , natomiast w zakresie wysokich odczynów cząstki mają ładunek ujemny wywołany anionami $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Punkt izoelektryczny, czyli stan elektrycznej obojętności cząstek, stwierdza się w zakresie pH 7,6–8,1. Te własności elektryczne cząstek $\text{Al}(\text{OH})_3$ są jednym z czynników decydujących o efektach procesu koagulacji. Na wypadkową procesu składać się będą ponadto efekty koagulacji elektrolitycznej i koagulacji koloidów o ładunkach przeciwnych oraz adsorpcji. Wypadkowy efekt działania wymienionych sił przedstawia wykres zamieszczony na rys. 5.2.



Rys. 5.2. Krzywa energii potencjalnej oddziaływania cząstki koloidalnej [133]

A, C – określają, w jakiej odległości od powierzchni cząstki koloidalnej wartości sił przyciągania osiągają maksimum

B – określa odległość od powierzchni cząstki koloidalnej, dla której wartości sił odpychania osiągają maksimum

Z informacji zawartych w danych literaturowych [133] wynikają następujące właściwości zawiesiny kłaczkowatej:

- kłaczkki powstające w procesie koagulacji zawierają zaledwie kilka procent wagowych fazy stałej i ponad 90%_{wag.} wody;
- gęstość cząstek koloidalnej zawiesiny jest zbliżona do gęstości wody i waha się od 1002 do 1010 g/dm³;
- struktura kłaczków ma ograniczoną wytrzymałość na ściskanie, co determinuje hydraulikę procesu flokulacji.

Fizykochemia procesu koagulacji wyjaśnia powstawanie bardzo dużej powierzchni właściwej zawiesiny Al(OH)₃. Powierzchnia właściwa zawiesiny wynikająca z amorficznej struktury Al(OH)₃ wynosi 250–275 m²/g suchej masy (około 1/3 – 1/4 powierzchni węgla aktywnych), co ma istotny wpływ na udział sorpcji w uzyskiwanych efektach koagulacji siarczanem glinu [134, 135]

Przebieg i skuteczność koagulacji zależą od:

- rodzaju i stężenia zanieczyszczeń,
- odczynu,
- temperatury,

- doboru rodzaju i dawki koagulanta oraz dawki substancji wspomagających,
- kolejności dodawania reagentów,
- czasu mieszania wolnego i szybkiego,
- doboru parametrów flokulacji,
- doboru parametrów filtracji.

Do substancji, które mogą wspomagać proces koagulacji, zaliczamy:

- wapno (węglan lub wodorotlenek wapnia) służące do korekty odczynu, wiązania dwutlenku węgla i przyspieszenia hydrolizy koagulanta,
- silne utleniacze (Cl_2 , Cl_2O , O_3 , H_2O_2 , KMnO_4), które przyspieszają koagulację, np. poprzez utlenianie organicznej warstwy koloidów ochronnych,
- węgiel aktywowany pylisty, który zwiększa efekty sorpcji związków rozpuszczonych w wodzie,
- gliny, bentonit powodują przyspieszenie procesu kłaczkowania w ściekach mętnych,
- krzemionkę aktywną, która przyspiesza proces koagulacji w niskich temperaturach,
- polielektrolity przyspieszające proces w niskich temperaturach i w obecności działania innych czynników przeszkadzających,
- osad pokoagulacyjny, który można zawracać do obiegu, uzyskując przyspieszenie flokulacji.

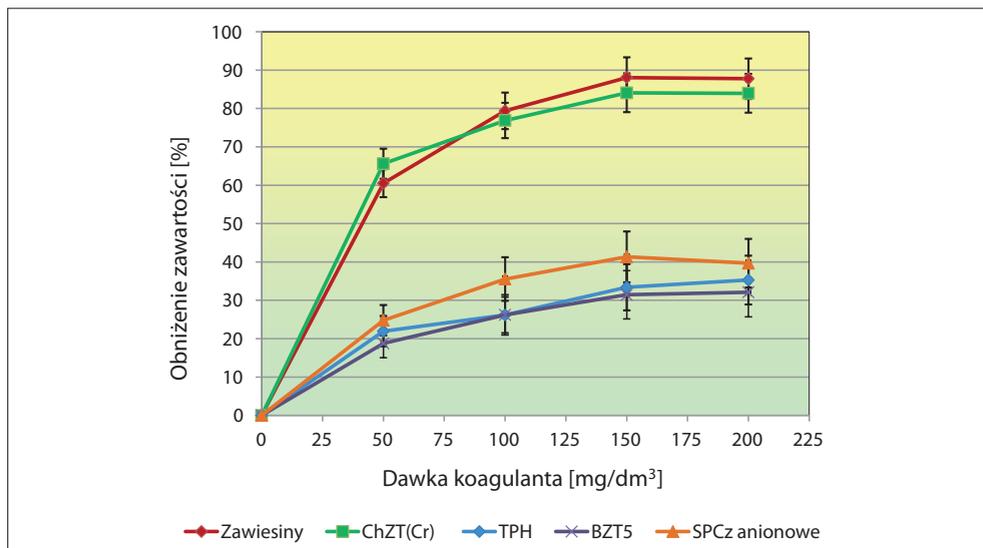
5.2.2. Badania procesu koagulacji zanieczyszczeń w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu

W przeprowadzonych badaniach nad usuwaniem zanieczyszczeń z cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) jako koagulant zastosowano chlorek poliglinu (*PAX-16*). Odczyn roztworu, przy którym koagulacja chlorkiem poliglinu zachodzi najlepiej, mieści się w granicach 6,0–8,0. Odpowiednią wartość pH otrzymano, alkalizując badane próbki roztworem mleka wapiennego. Koagulację przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych, dodając do wody po procesie degradacji polimeru roztwór koagulanta w ściśle określonej ilości. Po koagulacji, która przebiegała w warunkach: szybkie mieszanie 3 min., wolne mieszanie 10 min., obserwowano proces sedymentacji, odnotowując objętość osadów pokoagulacyjnych w czasie 2 godzin. Po zakończeniu etapu sedymentacji pobierano próbki cieczy do analizy w celu określenia efektywności koagulanta w obniżeniu zawartości zanieczyszczeń.

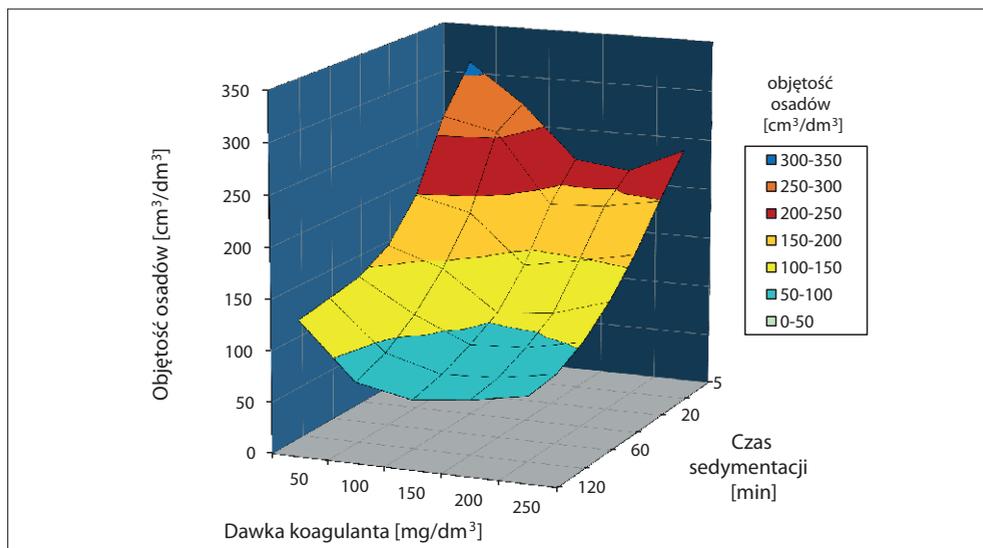
Tabela 5.4. Wpływ dawki chlorku poliglinu (PAX-16) na proces koagulacji próbki nr I cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

Oznaczenie	Jednostka	Ciecz pozabiegowa	Dawka koagulantu [mg/dm ³]				
			50	100	150	200	250
Zawiesiny	[mg/dm ³]	352±18	139±8,2	72,6±3,4	42±2,4	33,5±2,4	38±2,7
ChZT _(Cr)	[mg O ₂ /dm ³]	5 125±258	1 763±16,5	1 185±58	815±68	822±72	817±69
TPH	[mg/dm ³]	85,6±6,2	66,8±3,8	63,2±3,9	57±3,7	55,4±3,9	56,9±2,9
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	458±35	372±28	338±28	314±21	311±28	323±29
SPCz (anionowe)	[mg/dm ³]	12,1±0,9	9,1±0,5	7,8±0,4	7,1±0,3	7,3±0,4	7,1±0,5
Objętość osadu [cm ³] w 1 dm ³ cieczy pozabiegowej	Czas sedimentacji [min]	5	311	272	219	212	237
		10	267	255	186	189	199
		20	199	186	138	148	159
		30	162	144	105	110	127
		60	145	113	89	92	103
		90	139	91	76	79	88
		120	133	79	68	74	84

Podczas badań koagulacji stwierdzono, że w przypadku próbki nr I cieczy pozabiegowej najwyższy stopień usunięcia zanieczyszczeń uzyskano przy dawce chlorku poliglinu wynoszącej 150 mg/dm³ przy skorygowanym odczynie (pH = 7,0). Redukcja ilości zanieczyszczeń po koagulacji przedstawia się następująco: zawiesiny 88,1%, ChZT_(Cr) 84,1%, substancje ropopochodne 33,4%, BZT₅ 31,4%, SPCz anionowe 41,3%, (tabela 5.4, rys. 5.3). Jednocześnie przy dawce chlorku poliglinu wynoszącej 150 mg/dm³ uzyskano najmniejszą objętość osadów pokoagulacyjnych wynoszącą 68 cm³ (tabela 5.4, rys. 5.4).



Rys. 5.3. Obniżenie zawartości wybranych wskaźników w zależności od dawki chlorku poliglinu podczas badań procesu koagulacji próbki nr I cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

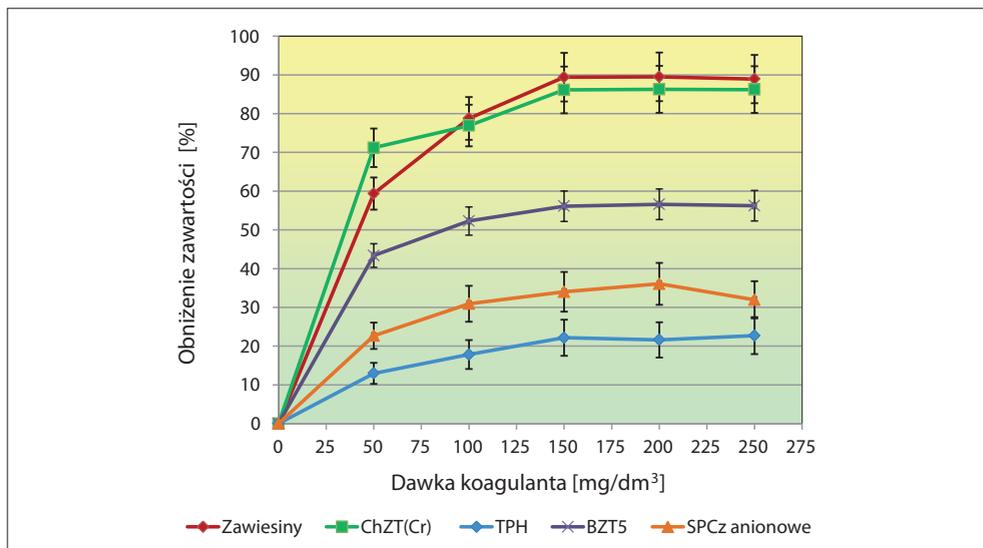


Rys. 5.4. Badanie szybkości sedimentacji osadów pokoagulacyjnych podczas wstępnego oczyszczania próbki nr I cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

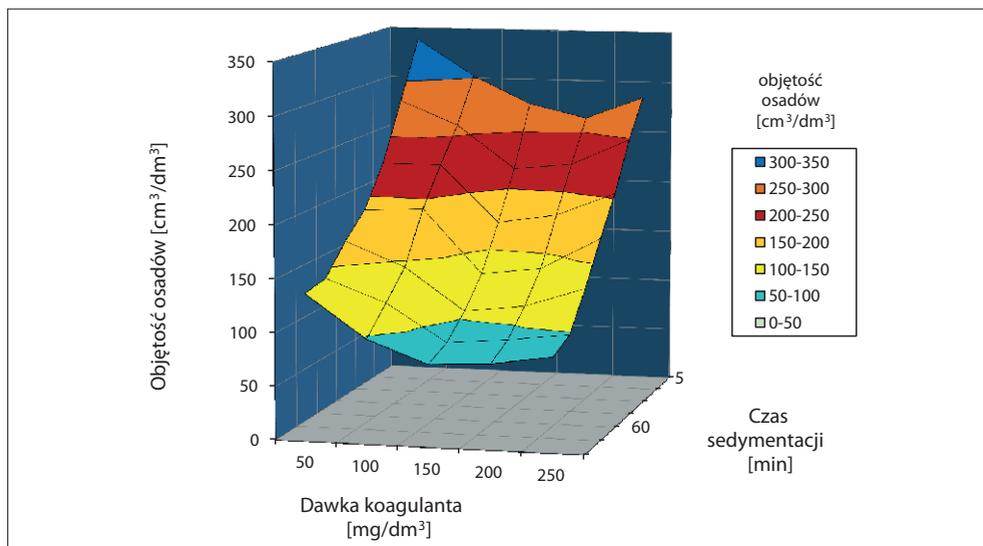
W podobny sposób przeprowadzono badania koagulacji próbki nr IV cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A). Najwyższy stopień usunięcia zanieczyszczeń uzyskano przy dawce chlorku poliglinu wynoszącej również 150 mg/dm^3 przy odczynie skorygowanym do $\text{pH} = 7,0$. Redukcja ilości zanieczyszczeń przedstawia się następująco: zawiesiny 89,4%, $\text{ChZT}_{(\text{Cr})}$ 86,1%, substancje ropopochodne 22,1%, BZT_5 56,1%, SPCz anionowe 34,0% (tabela 5.5, rys. 5.5). Najmniejszą objętość osadów pokoagulacyjnych (51 cm^3) uzyskano przy dawce chlorku poliglinu wynoszącej 150 mg/dm^3 (tabela 5.5, rys. 5.6).

Tabela 5.5. Wpływ dawki chlorku poliglinu (PAX-16) na proces koagulacji próbki nr IV cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

Oznaczenie	Jednostka	Ciecz pozabiegowa	Dawka koagulantu [mg/dm^3]				
			50	100	150	200	250
Zawiesiny	[mg/dm^3]	342 ± 31	$139 \pm 8,6$	$72,6 \pm 3,8$	$36,2 \pm 1,9$	$35,9 \pm 1,8$	$37,9 \pm 1,9$
$\text{ChZT}_{(\text{Cr})}$	[$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]	$8\ 075 \pm 387$	$2\ 326 \pm 167$	$1\ 863 \pm 98$	$1\ 120 \pm 48$	$1\ 109 \pm 69$	$1\ 114 \pm 104$
TPH	[mg/dm^3]	$185 \pm 8,4$	$161 \pm 5,1$	$152 \pm 7,1$	$144 \pm 6,1$	$145 \pm 7,1$	$143 \pm 5,7$
BZT_5	[$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]	809 ± 45	458 ± 21	$386 \pm 13,2$	$355 \pm 19,2$	$351 \pm 18,3$	$354 \pm 14,6$
SPCz anionowe	[mg/dm^3]	$9,7 \pm 0,8$	$7,5 \pm 0,6$	$6,7 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,6$	$6,2 \pm 0,6$	$6,6 \pm 0,7$
Objętość osadu [cm^3] w 1 dm^3 cieczy pozabiegowej	Czas sedimentacji [min]	5	338	302	275	262	284
		10	282	259	217	223	249
		20	227	227	172	181	204
		30	189	192	131	138	169
		60	168	145	105	112	131
		90	142	121	86	91	98
		120	138	98	77	80	89



Rys. 5.5. Obniżenie zawartości wybranych wskaźników w zależności od dawki chlorku poliglinu podczas badań procesu koagulacji próbki nr IV cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)



Rys. 5.6. Badanie szybkości sedymentacji osadów pokoagulacyjnych podczas wstępnego oczyszczania próbki nr IV cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

Stosowanie wyższych dawek koagulantu niż przedstawiono w badaniach uznano za niecelowe, gdyż jedynie nieznacznie mogłoby to poprawić efekt oczyszczania ścieków, natomiast nastąpiłoby zwiększenie objętości osadów pokoagulacyjnych i wprowadzenie do oczyszczanej wody dodatkowych jonów koagulantu.

5.2.3. Badania procesu flokulacji

W celu zwiększenia efektów koagulacji zanieczyszczeń obecnych w wodach stosowane są różnego typu flokulanty. Są to zwykle wielkocząsteczkowe polimery organiczne, dobrze rozpuszczalne w wodzie dzięki obecności polarnych lub wręcz ulegających dysocjacji grup funkcyjnych. Za najaktywniejsze uznaje się polielektrolity o masach cząsteczkowych w zakresie od kilku do kilkunastu milionów atomowych jednostek masy [136].

Skuteczność procesu flokulacji zależy od wzajemnych relacji pomiędzy rodzajem i stężeniem zanieczyszczeń, dawką koagulantu oraz oddziaływaniami mechaniczno-fizyczno-chemicznymi [137]. Czynniki te mogą wpływać na siebie wzajemnie w różny sposób i w związku z tym konieczne jest wykonanie badań, które pozwolą na właściwy dobór odpowiedniego polielektrolitu i ustalenie jego dawki.

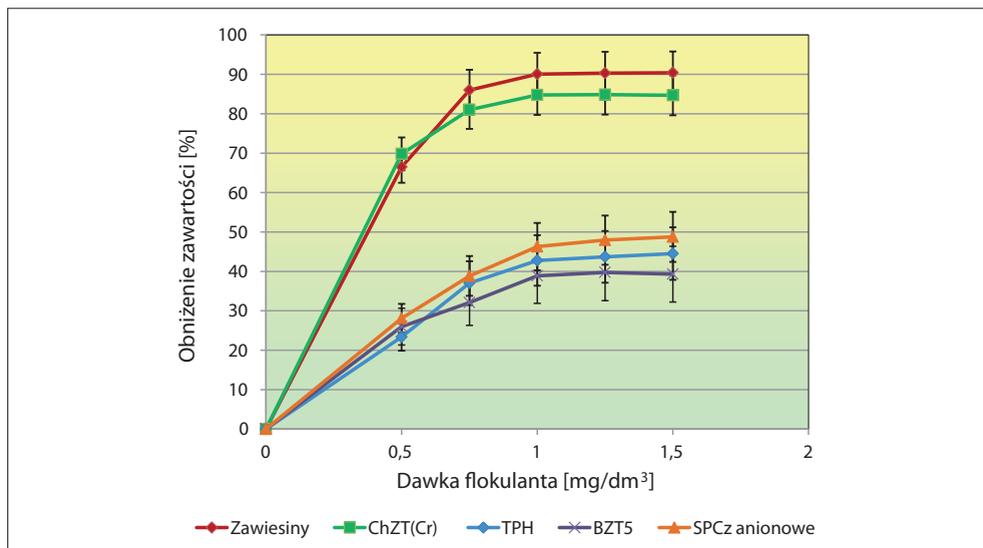
Tabela 5.6. Wpływ dawki środka Stabpol K na proces flokulacji osadów pokoagulacyjnych w próbce nr I cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

Oznaczenie	Jednostka	Dawka koagulantu: 150 mg/dm ³					
		Dawka flokulantu [mg/dm ³]					
		po koagulacji	0,50	0,75	1,00	1,25	1,5
Zawiesiny	[mg/dm ³]	352±25	118±5,3	49,3±2,4	35±2,1	34,2±2,4	33,8±2,5
ChZT _(Cr)	[mg O ₂ /dm ³]	5 125±358	1 547±11,8	973±58	780±38	776±41	785±58
TPH	[mg/dm ³]	85,6±35	65,6±3,5	53,9±3,6	49±2,8	48,2±2,9	47,5±2,4
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	458±29	339±15,7	311±11,8	280±9,7	276±8,9	278±8,1
SPCz anionowe	[mg/dm ³]	12,1±0,9	8,7±0,5	7,4±0,4	6,5±0,3	6,3±0,4	6,2±0,5

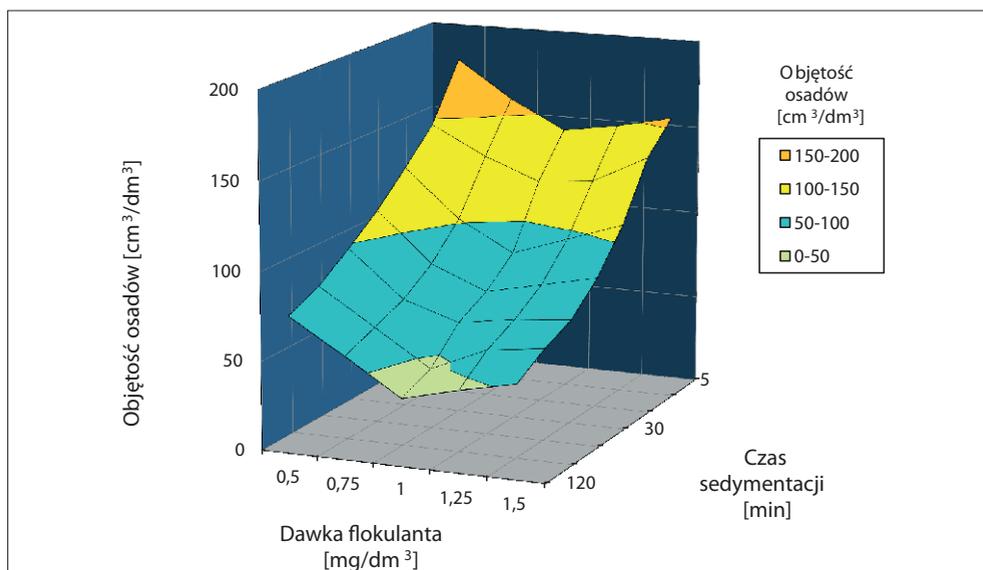
Oznaczenie	Jednostka	Dawka koagulanta: 150 mg/dm ³					
		Dawka flokulanta [mg/dm ³]					
		po koagulacji	0,50	0,75	1,00	1,25	1,5
Objętość osadu [cm ³] w 1 dm ³ cieczy pozabiegowej	Czas sedimentacji [min]	5	179	158	142	147	154
		10	147	131	119	122	138
		20	129	102	85	96	107
		30	112	84	71	78	85
		60	98	72	62	67	70
		90	85	65	45	59	63
		120	77	58	38	46	53

W ramach badań nad oczyszczaniem ścieków kopalnianych prowadzonych przez INiG – PIB przetestowany został flokulant o nazwie Stabpol K. Środek ten należy do najbardziej efektywnie działających flokulantów dostępnych na rynku. Przy minimalnej dawce zapewnia wysoką skuteczność flokulacji osadów, w znaczący sposób poprawiając ich strukturę oraz zwiększając skuteczność usuwania zanieczyszczeń [138]. Z tego powodu do badań nad flokulacją osadów w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) zastosowano flokulant o nazwie Stabpol K.

Po ustaleniu optymalnej dawki koagulanta dla badanej próbki cieczy przeprowadzono badanie wpływu różnych dawek flokulanta na poprawę efektywności koagulacji. Do próbki cieczy dodawano przy szybkim mieszaniu optymalną dawkę koagulanta, a następnie po upływie 3 minut dodawano określoną dawkę flokulanta i mieszano przy tej samej szybkości przez kolejne 2 minuty. Następnie przełączano tryb pracy mieszadła na wolne mieszanie, którego czas ustalono na 10 minut. Po zakończeniu mieszania obserwowano proces sedimentacji, notując objętości osadów pokoagulacyjnych, a po 2 godzinach pobierano próbki do analiz fizyko-chemicznych.



Rys. 5.7. Wpływ wielkości dawki flokulanta na efekt oczyszczenia próbki nr I cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

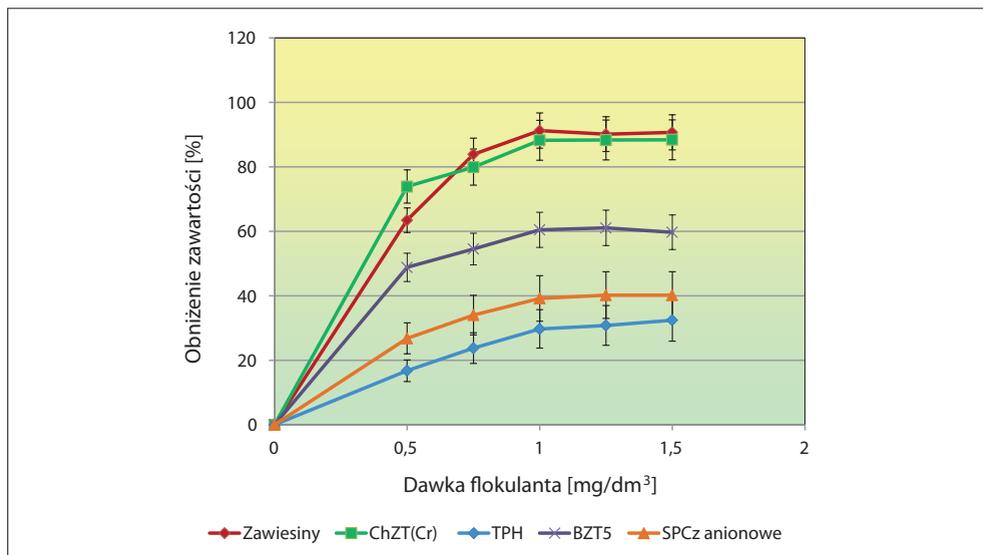


Rys. 5.8. Badanie szybkości sedymentacji osadów pokoagulacyjnych z dodatkiem flokulanta podczas oczyszczania próbki nr I cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

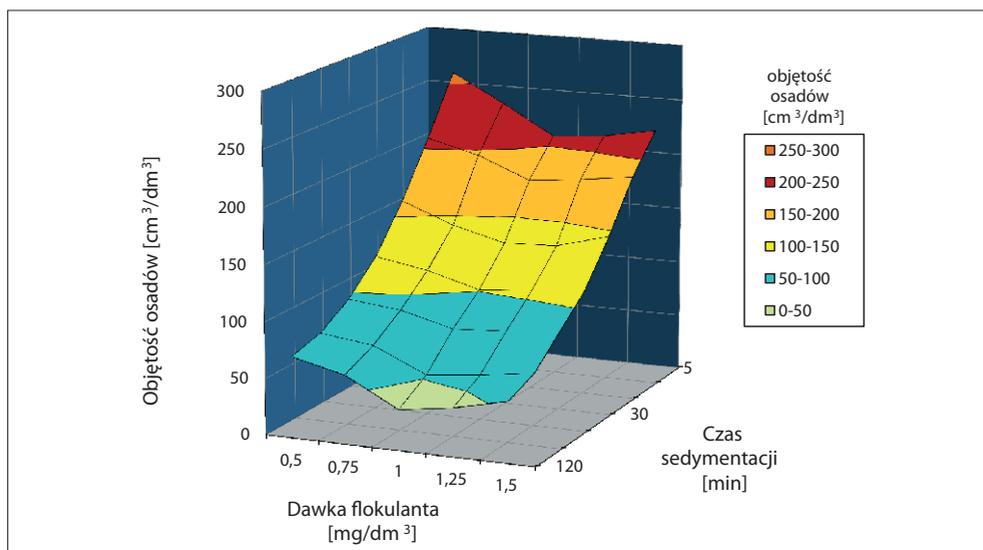
W trakcie badań laboratoryjnych procesu flokulacji cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A), przy dawce koagulantu PAX-16 wynoszącej 150 mg/dm^3 , określono optymalną dawkę środka Stabpol K na $1,0 \text{ mg/dm}^3$ (tabela 5.6, rys. 5.7, rys. 5.8). W takim układzie koagulant-flokulant podczas oczyszczania cieczy pozabiegowej uzyskano najmniejsze objętości osadów pokoagulacyjnych ($38 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ wody), przy jednoczesnej maksymalnej redukcji zawartości zanieczyszczeń wynoszącej: zawiesiny – 90,1%, chemiczne zapotrzebowanie tlenu – 84,8%, substancje ropopochodne – 42,8%, BZT₅ – 38,9%, anionowe substancje powierzchniowo czynne – 46,3%.

Tabela 5.7. Wpływ dawki środka Stabpol K na proces flokulacji osadów pokoagulacyjnych w próbce nr IV cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

Oznaczenie	Jednostka	Dawka koagulantu: 150 mg/dm^3					
		Dawka flokulanta [mg/dm^3]					
		po koagulacji	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50
Zawiesiny	[mg/dm^3]	342 ± 21	$125 \pm 10,5$	$55,1 \pm 4,2$	$30 \pm 2,4$	$33,7 \pm 2,5$	$31,8 \pm 2,7$
ChZT _(Cr)	[$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]	8075 ± 458	2108 ± 156	1622 ± 98	950 ± 54	942 ± 48	936 ± 51
TPH	[mg/dm^3]	$185 \pm 7,6$	$154 \pm 6,8$	$141 \pm 7,2$	$130 \pm 6,1$	$128 \pm 5,8$	$125 \pm 5,9$
BZT ₅	[$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]	809 ± 35	414 ± 21	368 ± 18	320 ± 15	315 ± 14	326 ± 18
SPCz anionowe	[mg/dm^3]	$9,7 \pm 0,7$	$7,1 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,3$	$5,9 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,4$	$5,8 \pm 0,4$
Objętość osadu [cm^3] w 1 dm^3 cieczy pozabiegowej	Czas sedimentacji [min]	5	259	234	207	211	220
		10	208	196	177	182	188
		20	161	143	131	133	146
		30	122	114	101	105	110
		60	96	91	79	82	87
		90	79	73	52	57	64
		120	72	61	36	43	54



Rys. 5.9. Wpływ wielkości dawki flokulanta na efekt oczyszczania próbki nr IV cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)



Rys. 5.10. Badanie szybkości sedimentacji osadów pokoagulacyjnych z dodatkiem flokulanta podczas oczyszczania próbki nr IV cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

W trakcie badania procesu flokulacji próbki nr IV cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A), przy optymalnej dawce koagulantu wynoszącej 150 mg/dm^3 , najbardziej optymalną dawkę flokulanta (Stabpol K) ustalono na $1,0 \text{ mg/dm}^3$ (tabela 5.7, rys. 5.9, rys. 5.10). W takim układzie udało się uzyskać redukcję zawartości poszczególnych zanieczyszczeń na poziomie: zawiesiny – 91,2%, chemiczne zapotrzebowanie tlenu – 88,2%, substancje ropopochodne – 29,7%, BZT₅ – 60,4%, anionowe substancje powierzchniowo czynne – 39,2%.

5.2.4. Badania procesu filtracji

Utworzony w wyniku koagulacji i flokulacji osad musi zostać oddzielony od oczyszczanej wody. Efektywnym sposobem usuwania osadów z fazy ciekłej jest metoda filtracji. W celu z jednej strony ograniczenia ilości osadów, które muszą zostać zatrzymane na filtrach, a z drugiej obniżenia objętości koniecznej do przefiltrowania wody (w przypadku stosowania pras filtracyjnych) często stosowany jest dodatkowo etap sedymentacji. Sedymentacja może być prowadzona w sposób ciągły w szeregu osadników pozwalających na stopniowe wyłapywanie cząstek osadów ze strumienia wody. Sposób ten wymaga dysponowania rozległym terenem i wybudowania odpowiedniej ilości osadników o znacznych gabarytach uzależnionych od właściwości osadów oraz ilości oczyszczanych wód. Sposób konstrukcji osadników powinien zapewniać wygodny dostęp, ponieważ muszą one być okresowo oczyszczane z nagromadzonych osadów pokoagulacyjnych. Prostszy sposób jest prowadzenie sedymentacji w zbiorniku z dnem ukształtowanym w stożek z zamontowanym w najniższym punkcie zaworem do odbierania warstwy osadów. Sposób ten jest bardziej optymalny przy oczyszczaniu mniejszych ilości wód realizowanym cyklicznie, gdyż wymaga pozostawienia partii wody na okres kilku–kilkunastu godzin w celu separacji osadów z całej objętości zbiornika.

Strumień wody po odseparowaniu osadów pokoagulacyjnych powinien zostać skierowany na układ filtracyjny (np. wydajne filtry świecowe) o odpowiednio dobranym materiale przegrody oraz zdolności filtracyjnej zapewniających maksymalne usunięcie pozostałych resztek osadów o małych średnicach cząstek.

Osady pokoagulacyjne oddzielone w procesie sedymentacji posiadają wysokie uwodnienie i z tego powodu konieczne jest ich odfiltrowanie (odseparowanie fazy wodnej) na prasach filtracyjnych i/lub dodatkowo osuszenie (odparowanie wody). Przegroda filtracyjna musi być tak dobrana, aby jej pory nie ulegały trwałemu blokowaniu, by pozwalała na wytworzenie klarownego filtratu i aby warstwę odfiltrowanego osadu dało się od niej łatwo odpajać. Jako tkaniny filtracyjne stosuje się tkaniny bawełniane

lub z włókien sztucznych (stylony, elany itp.) lub tkaniny wielowarstwowe (np. bawełna z podkładem z elany).

W celu ustalenia, czy osady pokoagulacyjne nadają się do odwodnienia przy zastosowaniu procesu filtracji przeprowadzono wstępne badania laboratoryjne. Badania przeprowadzono na osadach pokoagulacyjnych, które otrzymano w procesie koagulacji i flokulacji próbek nr I i nr IV cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A). Uwodnienie osadu po koagulacji wynosiło 98,5%, przy ciężarze objętościowym osadu uwodnionego 1,03–1,05 g/cm³ oraz osadu wysuszonego w temperaturze 105°C 1,6–1,7g/cm³. Natomiast uwodnienie osadu po koagulacji z dodatkiem flokulanta wynosiło 96,5%, przy ciężarze objętościowym osadu uwodnionego 1,06–1,08 g/cm³ oraz osadu wysuszonego 1,9 g/cm³.

Jako miarę zdolności do odwadniania osadów w procesie koagulacji przyjęto uwodnienie końcowe osadu i osadu (r_o). Proces filtracji prowadzono przy stałej różnicy ciśnień 0,5 KG/cm², co odpowiada 368 mm Hg.

Pomiarów dokonano w aparaturze badawczej, która umożliwiała utrzymanie stałego ciśnienia wynoszącego 368 mm Hg i składała się z układu filtracyjnego i próżniowego połączonych zaworem. Po ustaleniu się wielkości podciśnienia w instalacji doświadczalnej lejek Büchnera z sączkiem bibułowym napełniano dokładnie wymieszaną próbką osadu i rozpoczynano filtrację przez otwarcie zaworu. W czasie trwania filtracji rejestrowano czas otrzymywanych objętości filtratu do momentu pojawienia się pęknięć w warstwie odwadnianego osadu, czemu towarzyszył nagły spadek podciśnienia w instalacji. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5.8.

W celu wytypowania właściwej przegrody filtracyjnej przeprowadzono badania dla następujących tkanin: PT-45 – stylon, PT-48 – stylon, ET – elana, BT-16 – bawełna. Badania objęły określenie:

- odpajalności placka filtracyjnego,
- zdolności tkaniny do regeneracji czy odporności na zablokowanie,
- klarowności filtratu.

Testy przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że tkaniny stylonowe są odporne na zablokowanie porów, a utworzony osad jest łatwo odpajalny. Wadą tych tkanin jest natomiast duża ilość „brudnego filtratu”. Tkaniny z elany dają w pierwszej fazie filtracji bardziej klarowny osad, ale utworzona na nich warstwa osadu jest gorzej odpajalna. Podczas filtracji na tkaninach bawełnianych powstaje najmniejsza ilość „brudnego filtratu”, ale warstwa osadu bardzo trudno ulega odspojeniu. W efekcie badań ustalono, że układem filtracyjnym będzie dwuwarstwowy

filtr ze stylonu PT-45 z podkładem elany ET-40. Dalsze badania filtracji prowadzono z użyciem prasy filtracyjnej i określono w nich wydajność filtracji, efektywność usuwania osadu ze ścieku oraz cechy warstwy osadu na filtrze. Wydajność wahała się w granicach od 270 dm³/m²/h do 80 dm³/m²/h. Zawartość zawiesiny w filtracie w początkowej fazie sączenia wynosiła około 0,9 g/dm³, a po kilku minutach uległa zmniejszeniu i pozostawała na poziomie 0,4 g/dm³. Utworzony po filtracji osad łatwo uległ odspojeniu od przegrody, a jego przełam nie wykazywał rozwarstwień.

Tabela 5.8. Odwadnianie osadów pokoagulacyjnych metodą filtracji próżniowej

Nr cyklu	Rodzaj osadu	Warunki procesu			Placek filtracyjny		Filtrat	
		Różnica ciśnień	Czas formowania placka	Czas suszenia do pęknięcia	Grubość placka filtracyjnego	Uwodnienie osadu filtracyjnego	Ilość filtratu	Odczyn
		[mm Hg]	[s]	[s]	[mm]	[%]	[cm ³]	pH
1.	Osad po koagulacji chlorkiem poliglinu	368	30	20	0,5	88,2	49,5	6,5
2.		368	60	25	1,0	88,5	67,0	6,5
3.		368	90	30	1,5	88,1	87,0	6,5
4.		368	120	50	2,0	88,0	98,0	6,6
5.		368	150	60	2,5	88,0	110,0	6,6
6.		368	180	80	3,0	77,2	125,0	6,7
1.	Osad po koagulacji chlorkiem poliglinu i flokulacji Stabpoem K	368	30	40	0,5	77,0	56,6	6,5
2.		368	60	55	1,0	76,90	77,0	6,5
3.		368	90	60	1,5	76,50	96,5	6,6
4.		368	120	80	2,0	76,40	116,0	6,6
5.		368	150	90	2,5	76,45	128,0	6,7
6.		368	180	100	3,0	76,50	140,0	6,7

Tabela 5.9. Wyniki analizy fizyko-chemicznej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) po procesach wstępnego oczyszczania (po usunięciu pozostałości polimeru, koagulacji z flokulacją, sedimentacji i filtracji)

Oznaczenie	Jednostka	Ciecz pozabiegowa po wstępnym oczyszczaniu	
		Próbka nr I	Próbka nr IV
pH		6,5±0,2	6,3±0,2
Gęstość (20°C)	[g/cm ³]	1,016±0,001	1,050±0,001
Sucha pozostałość	[mg/dm ³]	32 781±2 247	76 516±6 575
Pozostałość po prażeniu	[mg/dm ³]	28 751±1 987	67 516±4 587
Zawiesiny ogólne	[mg/dm ³]	35±1,5	29±1,2
ChZT _(Cr)	[mg O ₂ /dm ³]	780±35	950±58
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	280±18	320±25
OWO	[mg/dm ³]	152±14	300±21
TPH	[mg/dm ³]	69±2,1	130±7,2
BTEX	[mg/dm ³]	1,01±0,15	1,60±0,25
WWA	[µg/dm ³]	0,01±0,001	0,01±0,001
SPCz anionowe	[mg/dm ³]	6,5±0,5	8,9±0,6
SPCz niejonowe	[mg/dm ³]	0,9±0,08	0,3±0,03
Zawartość chlorków Cl ⁻	[mg/dm ³]	10 458±981	39 881±2 144
Zawartość siarczanów SO ₄ ²⁻	[mg/dm ³]	94±5,1	149±10
Zawartość węglanów CO ₃ ²⁻	[mg/dm ³]	n.s.	n.s.
Zawartość wodorowęglanów HCO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	567±35	394±21
Zawartość azotanów NO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	0,38±0,04	0,29±0,03
Zawartość jonu amonowego NH ₄ ⁺	[mg/dm ³]	0,32±0,03	0,45±0,04

Oznaczenie	Jednostka	Ciecz pozabiegowa po wstępnym oczyszczeniu	
		Próbka nr I	Próbka nr IV
Zawartość fosforanów PO_4^{3-}	[mg/dm ³]	0,87±0,07	0,64±0,06
Zawartość sodu Na^+	[mg/dm ³]	4 029±325	17 650±1 478
Zawartość potasu K^+	[mg/dm ³]	2 458±187	5 089±358
Zawartość wapnia Ca^{2+}	[mg/dm ³]	889±38	4 609±189
Zawartość magnezu Mg^{2+}	[mg/dm ³]	154±12	583±27
Zawartość żelaza ogólnego Fe_{og}	[mg/dm ³]	2,845±0,21	4,651±0,43
Zawartość manganu Mn^{2+}	[mg/dm ³]	1,513±0,11	2,142±0,19
Zawartość miedzi Cu	[mg/dm ³]	0,022±0,006	0,069±0,025
Zawartość ołowiu Pb	[mg/dm ³]	0,035±0,007	0,096±0,012
Zawartość cynku Zn	[mg/dm ³]	0,025±0,005	0,044±0,008
Zawartość cyny Sn	[mg/dm ³]	0,011±0,001	0,015±0,005
Zawartość chromu Cr	[mg/dm ³]	0,012±0,003	0,015±0,004
Zawartość niklu Ni	[mg/dm ³]	0,008±0,001	0,016±0,005
Zawartość kobaltu Co	[mg/dm ³]	0,021±0,006	0,049±0,007
Zawartość kadmu Cd	[mg/dm ³]	0,009±0,001	0,011±0,001
Zawartość arsenu As	[mg/dm ³]	0,003±0,001	0,002±0,001
Zawartość strontu Sr	[mg/dm ³]	0,910±0,074	2,012±0,247
Zawartość baru Ba	[mg/dm ³]	0,451±0,051	0,794±0,087
Zawartość krzemu Si	[mg/dm ³]	8,145±0,787	9,845±0,947
Zawartość glinu Al	[mg/dm ³]	0,510±0,051	0,900±0,008

Przeprowadzone próby pozwoliły stwierdzić, że osady pokoagulacyjne wytrącone z oczyszczanej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) można w procesie technologicznym oczyszczania cieczy usuwać metodą filtracji.

Wyniki analizy składu próbek nr I i nr IV cieczy pozabiegowej po wstępnych procesach oczyszczania obejmujących: usunięcie pozostałości polimeru, koagulację połączoną z flokulacją, sedymentację i filtrację, zostały przedstawione w tabeli 5.9. Dane analityczne wskazują, że w cieczy pozabiegowej po wstępnym oczyszczeniu nadal znajdują się wysokie zawartości zanieczyszczeń organicznych (wyrażonych wskaźnikami $ChZT_{(Cr)}$, BZT_5 i OWO) oraz substancji ropopochodnych i anionowych substancji powierzchniowo czynnych.

Z tego względu, w ramach przygotowania do procesu odsalania, proponuje się dooczyszczenie cieczy pozabiegowej z wykorzystaniem biopreparatu na bazie bakterii autochtonicznych i drożdży oraz, w przypadku zaistnienia takiej konieczności, przeprowadzenie sorpcji na wytypowanym węglu aktywnym.

6. Dobór parametrów biologicznego procesu doczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) w formacjach łupkowych

W ostatnim etapie doczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A), zawierającej substancje ropopochodne, resztkowe pozostałości polimeru, środki powierzchniowo czynne oraz inne substancje organiczne pochodzące ze składników płynu szczelinującego, zostały zastosowane biologiczne metody degradacji zanieczyszczeń z wykorzystaniem biopreparatów. Wymienione zanieczyszczenia nie zostały usunięte w poprzednio opisywanych procesach wstępnego oczyszczania, a są niepożądane przy powtórным wykorzystaniu cieczy pozabiegowej do sporządzania płynu szczelinującego, a także w procesach odsalania w przypadku wysokiej zawartości chlorków. Dysponowanie odpowiednim biopreparatem (wyselekcjonowanym i zdefiniowanym zestawem mikroorganizmów) oraz znajomość warunków jego skutecznego i bezpiecznego stosowania stwarza duże możliwości. Przygotowanie takiego biopreparatu do zastosowania w skali przemysłowej wymaga kompleksowych badań:

- odpowiedniego doboru warunków izolowania i selekcji szczepów,
- oceny biochemiczno-fizjologicznych właściwości mikroorganizmów,
- ukierunkowanych na efektywny sposób usuwania zanieczyszczeń,
- monitorowania wzajemnych oddziaływań mikroorganizmów,
- szybkości biodegradacji i określenia inhibitorów procesu,
- optymalizacji kinetyki procesu.

Biodegradacja substancji ropopochodnych (węglowodorów o różnych długościach łańcucha, stopnia nasycenia i konfiguracji) oraz organicznych wymaga współdziałania

całego konsorcjum mikroorganizmów należących do rozmaitych grup taksonomicznych o złożonych powiązaniach ekologicznych i fizjologicznych. Istotne jest, aby biopreparat charakteryzował się dużą bioróżnorodnością, a profil jego działania był ściśle dopasowany do chemicznego rodzaju zanieczyszczeń. Przed przeprowadzeniem prób przemysłowych należy wykonać badania mające na celu optymalizację działania biopreparatu [139–142].

6.1. Badania mikrobiologiczne

6.1.1. Materiał i metody analityczne

Mikroorganizmy izolowano w Zakładzie Mikrobiologii INiG – PIB samodzielnie, wyłącznie ze środowisk naturalnych, przede wszystkim z cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) oraz szlamów ropopochodnych z kopalń gazu ziemnego i ropy naftowej (bank szczepów IN w Zakładzie Mikrobiologii INiG – PIB). Takie postępowanie miało na celu przygotowanie biopreparatu o dużej bioróżnorodności. Do namnażania oraz badania zdolności wzrostu mikroorganizmów w środowisku o różnych stężeniach soli, w warunkach tlenowych i beztlenowych oraz w różnych temperaturach wykorzystywano bulion wzbogacony zawierający dodatkowo 5% glukozy, a w przypadku badania zdolności wzrostu w wyższym stężeniu soli – również NaCl w ilości 10–100 g/dm³. Do badania zdolności degradowania poszczególnych węglowodorów przez mikroorganizmy wykorzystywano standardowe mineralne podłoże bezwęglowe zawierające ropę naftową lub węglowodory (10 ml/dm³) jako jedyne źródło węgla oraz mikroelementy (0,5 ml/dm³).

W celu otrzymania podłoża stałego w obu przypadkach do podłoży płynnych dodawano agar w ilości 15 g/dm³. Do badania zdolności wzrostu mikroorganizmów w warunkach beztlenowych wykorzystano podłoże płynne według Brewera zawierające 0,1% tioglikolanu sodu lub (w zależności od potrzeb) podłoże stałe i pojemnik Anaerostat z wkładem do tworzenia atmosfery beztlenowej Anaerocult A firmy Merck. Do oznaczenia bakterii redukujących siarczany (SRB) wykorzystano podłoże według Starkeya.

Ogólną liczbę mikroorganizmów oznaczano na podłożu stałym o następującym składzie na 1 litr: glukoza – 0,5 g, ekstrakt drożdżowy – 0,5 g, pepton – 0,5 g, enzymatyczny hydrolyzaty kazeiny – 0,5 g, skrobia rozpuszczalna – 0,5 g, pirogronian sodu – 0,3 g, K₂HPO₄ – 0,3 g, MgSO₄ * 7 H₂O – 0,05 g, agar – 15 g, pH = 7,2.

Ogólną liczbę grzybów oznaczano na zmodyfikowanym stałym podłożu Czapek-Dox zawierającym odpowiednio na 1 litr: sacharozę – 10 g, NaNO_3 – 3 g, K_2HPO_4 – 1 g, KCl – 0,5 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ – 0,5 g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ – 0,01 g, agar – 15 g, streptomycynę – 30 mg, chlorotetracyklinę – 2 mg, $\text{pH} = 7,3$.

W celu oznaczenia **całkowitej liczby mikroorganizmów zdolnych do rozkładu związków ropopochodnych** (mikroorganizmów utleniających węglowodory) stosowano podłoże mineralne wg Kijewskiej na 1 litr: NaCl – 1 g, K_2HPO_4 – 1 g, K_2HPO_4 – 1 g, KNO_3 – 1 g, MgSO_4 – 0,2 g, CaCl_2 – 0,02 g, FeCl_3 – 1 mg, ropa naftowa – 10 ml.

Oznaczenie wykonywano metodą NPL w obecności chlorku jodonitrotetrazoliowego (3 g/l). Do podłoża mineralnego dodawano 2 ml roztworu mikroelementów o składzie na 1 litr: cytrynian żelaza (III) – 1 g, $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ – 10 mg, ZnCl_2 – 5 mg, LiCl – 5 mg, KBr – 2,5 mg, KI – 2,5 mg, CuSO_4 – 5 mg, CaCl_2 – 1 g, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ – 1 mg, CoCl_2 – 5 mg, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,5 mg, BaCl_2 – 0,5 mg, AlCl_3 , 1 mg, H_3BO_4 – 10 mg, EDTA – 20 mg. Analizy prowadzono w temperaturze 25°C.

6.1.2. Izolacja i selekcja bakterii i grzybów zdolnych do rozkładu związków ropopochodnych

Do izolacji wykorzystano po 10 prób (min. 100 g). Wybrane kolonie przenoszono na podłoże płynne w celu wykluczenia mikroorganizmów wyrosłych na płytkach agarowych, wykorzystujących ewentualne zanieczyszczenia obecne w agarze, względnie pozostałości związków organicznych pochodzących z wysiewanych prób. Następnie mikroorganizmy przenoszono na podłoże stałe i dokonywano standardowego posiewu redukcyjnego w celu uzyskania czystych szczepów. Posiew redukcyjny powtarzano 3–7 razy, a wyizolowane w ten sposób szczepy dodawano do banku szczepów INiG – PiB. Ponieważ analizy chromatograficzne wykazały istotną przewagę węglowodorów alifatycznych w badanych zanieczyszczeniach ropopochodnych, selekcję prowadzono na podłożu mineralnym z dodatkiem n-heksadekanu. Szczepy wykorzystujące n-heksadekan jako jedyne źródło węgla kwalifikowano do dalszych badań.

W badaniach tych analizowano podstawowe cechy, takie jak ruchliwość, wzrost w warunkach tlenowych/beztlenowych, w zakresie temperatur 4–40°C, w szerokim zakresie pH , tolerancję stężenia NaCl do 15% oraz stężenia SPCz do 100 mg/dm^3 . Badania szczegółowe obejmowały zdolność wykorzystywania ropy naftowej i rozmaitych węglowodorów jako jedynych źródeł węgla. Jeśli chodzi o węglowodory, to badano najpierw zdolność wykorzystania n-oktadekanu jako jedynego źródła węgla (C_{18} – w naszej

strefie klimatycznej po dostaniu się do gleby zachowuje praktycznie przez cały czas stały stan skupienia), a następnie innych węglowodorów alifatycznych i aromatycznych (w zależności od potrzeb wykorzystywano podłoże mineralne ciekłe lub stałe). Badane węglowodory alifatyczne to: n-heptan, n-dekan, n-dodekan, n-nonadekan, n-dokozan i n-heksakozan, natomiast aromatyczne to: fenol, toluen, ksylen i naftalen. W przypadku węglowodorów lotnych oraz ropy naftowej inkubację prowadzono w eksykatorach w ich atmosferze, węglowodory o ciekłym stanie skupienia dodawano bezpośrednio do podłoża, a węglowodory charakteryzujące się stałym stanem skupienia albo dodawano bezpośrednio do podłoża (podłoże płynne), albo pokrywano nimi płytki agarowe, stosując metodę sublimacji. Wybierano mikroorganizmy cechujące się zdolnością degradowania węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz wykorzystywania względnie szerokiego spektrum węglowodorów alifatycznych. Kolejnym kryterium selekcji była szybkość tworzenia biofilmu na granicy faz, gdy w podłożu mineralnym obecny był n-heksadekan jako jedyne źródło węgla. Test wykonywano w kolbach o pojemności 100 ml zawierających 75 ml podłoża i 5 ml n-heksadekanu, przenosząc kolonie rosnące uprzednio na podłożu stałym, wzbogaconym, zawierającym dodatkowo octan sodu lub glukozę. Pozwalało to ocenić, jak szybko mikroorganizmy są w stanie dostosować swój metabolizm do korzystania z węglowodorów. Test ten jest wiarygodniejszy niż monitorowanie tempa wzrostu mikroorganizmów, gdy hodowla jest wytrząsana na wytrząsarce, ponieważ wzrost na granicy faz lepiej odzwierciedla sytuację panującą w warunkach naturalnych, gdy dostępność hydrofobowego substratu jest utrudniona. Ponadto test nie faworyzuje organizmów szybko rosnących.

6.1.3. Identyfikacja bakterii i grzybów tradycyjnymi technikami mikrobiologicznymi

Identyfikację mikroorganizmów przeprowadzono zarówno metodami klasycznymi, jak i molekularnymi. Do oznaczenia bakterii korzystano z *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology* [143], a do oznaczenia grzybów – z *Identifying Filamentous Fungi: A Clinical Laboratory Handbook* [144] oraz częściowo z atlasu *Grzyby pleśniowe* [145]

Metody klasyczne obejmowały:

- ocenę morfologii mikroorganizmów: kształtu i barwy kolonii wyrosłych na podłożu agarowym, a także grzybni (plechy) grzybów i pseudogrzybni promieniowców;

- techniki mikroskopowe: kształt komórek, konidioforów i konidiów, ocena ruchliwości, barwienie metodą Grama (fiolet krystaliczny, jodyna Grama, alkohol etylowy 95% i fuksyna karbolowa), Ziehla-Neelsena (bakterie kwasooporne: fuksyna karbolowa, 3% HCl w alkoholu etylowym, błękit metylenowy 3%), barwienie spor Dornera w modyfikacji Snydera (fuksyna karbolowa, alkohol etylowy 95%, nigrozyna 10%), barwienie otoczek (czerwień Kongo + barwnik Manevala);
- badanie cech biochemicznych: katalaza, oksydaza, arylosulfataza, β -galaktozydaza, hydroliza eskuliny, kazeiny mocznika i żelatyny, redukcja azotanów, tworzenie indolu, siarkowodoru;
- zastosowanie selektywnych podłoży.

Wykorzystywano podłoża dostępne handlowo lub przygotowywano je samodzielnie w oparciu o *Handbook of Microbiological Media* [146]. Stosowano następujące selektywne podłoża dla:

- *Acinetobacter* zmodyfikowane LAM (na 1 litr: enzymatyczny hydroliżat kazeiny – 15 g, pepton sojowy – 5 g, NaCl – 5 g, D-fruktoza – 5 g, sacharoza – 5 g, D-mannitol – 5 g, l-fenylalanina – 1 g, cytrynian żelazowo-amonowy – 0,4 g, czerwień fenolowa – 0,02 g, agar – 12 g, pH = 7,0),
- *Agrobacterium* (na 1 litr: mannitol – 10 g, NaNO₃ – 4 g, MgCl₂ – 2 g, propionian wapnia – 1,2 g, Mg₃(PO₄)₂ – 0,2 g, MgSO₄ – 0,1 g, MgCO₃ – 0,0075 g, NaHCO₃, suplement – 100 ml, agar – 20 g, pH = 7,1; skład 100 ml suplementu: chlorek berberyny – 0,275 g, cykloheksymid – 0,2 g, bacytracyna – 0,1 g, Na₂SeO₃, penicylina G sól sodowa, siarczan streptomycyny – 0,06 g),
- *Bacillus* (dostępne handlowo – Fluka 92325),
- *Fusarium* DCPA (na 1 litr: pepton bakteriologiczny – 15 g, KH₂PO₄ – 1 g, MgSO₄ * 7 H₂O – 0,5 g, chloramfenikol – 0,2 g, 2,6-dichloro-4-nitroanilina 0,2-proc. roztwór w 95% etanolu – 1 ml, agar – 20 g, pH = 6,2),
- *Micrococcus* zmodyfikowane FTO (CASO Agar – dostępne handlowo, Merck 1.05458.0500, zawierający dodatkowo na 1 litr: tween 80 – 5 g, ekstrakt drożdżowy – 1 g, furazolidon – 50 mg, oil red 0,5-proc. roztwór w acetonie – 0,1 ml),
- *Mycobacterium* (Loewenstein-Jensen -dostępne handlowo – Merck 105400.0500),

- *Nocardia* (zmodyfikowane podłoże BBL™ Thayer-Martin Selective Agar Becton, Dickinson and Company),
- *Pseudomonas* (dostępne handlowo – Merck 107620.0500).

Wykonano tylko niektóre niezbędne oznaczenia, ponieważ rutynowo identyfikowano mikroorganizmy, wykorzystując dostępne handlowo testy biochemiczne oraz automatyczny system mini API firmy Biomerieux, znajdujący się na wyposażeniu Zakładu Mikrobiologii INiG – PIB. Wykorzystano testy: ID 32GN, ID 32STAPH do identyfikacji automatycznej w aparacie mini API oraz API Coryne i API 50CHB do identyfikacji manualnej.

Dla przykładu: ID 32GN jest standaryzowanym zestawem do automatycznej identyfikacji pałeczek gram-ujemnych, który wykorzystuje 32 zminiaturyzowane testy asymilacyjne (biochemiczne) i bazę danych. Składa się z 32 studzienek, z których każda zawiera odwodniony substrat (jest to przede wszystkim substrat węglowodanowy). Na półpłynne, ubogie podłoże nanosi się zawiesinę badanego mikroorganizmu i po 24–48 godzinach inkubacji wykrywa się wzrost w każdej studzience przy użyciu aparatu mini API. W studzience oznaczonej 1.0 znajduje się L-ramnoza, w studzience 1.1 – N-acetyloglukozamina, w studzience 1.2 – D-ryboza, w studzience 1.3 – inozytol itd.

6.1.4. Identyfikacja bakterii i grzybów tradycyjnymi technikami molekularnymi

W ostatnich latach pojawiło się dużo różnorodnych metod pozwalających na analizę składu biocenozy oraz rozmieszczenia przestrzennego mikroorganizmów. Metody molekularne górują nad tradycyjnymi technikami, gdyż nie są uzależnione od hodowli mikroorganizmów na podłożach mikrobiologicznych. Jest to ważna cecha metod analitycznych, ponieważ przyspiesza całą procedurę badawczą. Dodatkowo metody oparte na analizie materiału genetycznego charakteryzują się dużą czułością i powtarzalnością. Zgłębianie tajników wielu dziedzin naukowych jest z racji przyspieszonego rozwoju technik badawczych oparte na analizie ich najbardziej elementarnych podstaw. Dzięki udoskonaleniu metod analitycznych w dziedzinach składających się na tę interdyscyplinarną gałąź wiedzy biotechnologia środowiskowa ma szansę na szybki rozwój. W badaniach biotechnologii środowiskowej na szczególną uwagę zasługują metody biologii molekularnej, które pozwalają na poznawanie procesów biologicznych wykorzystywanych w skali technologicznej na poziomie materiału genetycznego. Zagadnienia, jakie obejmuje biotechnologia środowiskowa, dotyczą zastosowania biotechnologii (a więc technologii, których sercem jest metabolizm

mikroorganizmów) w ochronie i inżynierii środowiska. Dotyczą zatem m.in. oczyszczania gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi. Istotę technologii wykorzystywanej do eliminacji zanieczyszczeń stanowią bakterie (najczęściej, ale mogą to także być inne organizmy, np. grzyby), które są wyposażone w odpowiedni aparat enzymatyczny zdolny do biotransformacji lub biodegradacji zanieczyszczeń zawartych w odpadach. Ze względu na zróżnicowany skład odpadów i ich niejednorodność (zmiennosc rodzaju zawartych zanieczyszczeń i ich stężeń) często niezbędne jest współdziałanie co najmniej kilku różnych gatunków mikroorganizmów. Zatem wykorzystuje się tutaj nie czyste szczepy bakteryjne, ale kultury mieszane. W ostatnich latach pojawiło się dużo różnorodnych metod umożliwiających analizę składu biocenozy oraz rozmieszczenia przestrzennego mikroorganizmów wewnątrz skupisk, co pozwala na zbadanie ich właściwości i funkcjonowania. Nowo dostępna wiedza jest efektywnie wykorzystywana do tworzenia i doskonalenia modeli matematycznych sterujących konkretnym procesem biologicznym. Pomimo ogromu możliwości, jakie dają techniki molekularne, wielu sceptyków neguje ich przydatność w ochronie środowiska, argumentując swoje stanowisko zbędnością sprowadzania badań jedynie do poziomu biologii komórki [147–149].

Sekwencjonowanie DNA kodującego 16S rRNA bakterii i 18S rRNA grzybów polegało na izolacji genomowego DNA na podstawie zmodyfikowanej metody Marmura wykorzystującej ekstrakcję roztworem fenol/chloroform/alkohol izoamylowy (stosunek objętościowy 25:24:1). Następnie zastosowano metodę enzymatycznej amplifikacji (PCR-I – ang. *Polymerase Chain Reaction*, czyli reakcji łańcuchowej polimerazy) fragmentów DNA przy użyciu starterów flankujących ok. 500-nukleotydowy fragment badanego genu i oceniano długość fragmentów DNA na żelu agarozowym. Kolejny etap to enzymatyczna reakcja sekwencjonowania (PCR-II) z wykorzystaniem zestawu do sekwencjonowania BigDye Terminator 3.0 Ready Reaction Cycle Sequencing Sequencing Kit firmy Amer-sham Biosystems.

Analizę sekwencjonowania wykonano przy użyciu sekwenatora kapilarnego ABI Prism 3100 Genetic Analyser.

Identyfikacja była możliwa dzięki bazie danych sekwencji 16S rDNA MicroSeq, jak również dzięki programowi BLAST, znajdującemu się na stronie National Center of Biotechnology Information pod adresem <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/BLAST>.

Należy jednak w tym miejscu podkreślić, że identyfikacja metodami klasycznymi (tzn. opierająca się na cechach fenotypowych) w przypadku mikroorganizmów glebowych cechujących się dużą zmiennością jest zadaniem trudnym, a oznaczenie do poziomu gatunku w wielu przypadkach niemożliwym. Ponadto zarówno poznawanie nowych gatunków, jak i reklasyfikacja tych uprzednio scharakteryzowanych całą sprawę jeszcze

utrudnia. Porównywanie sekwencji kodujących 16S rRNA bakterii i 18S rRNA grzybów jest dużym ułatwieniem, ale znaczna część dostępnych do porównania sekwencji dotyczy jednak poziomu rodzaju, a nie gatunku, tak więc identyfikacja też może być obciążona niepewnością. Poza tym znane są przypadki gatunków o niemal identycznym 16S rRNA, niepozwalającym na ich rozróżnienie bez poznania reszty genomu [69].

6.1.5. Sposób przygotowania biopreparatów na bazie bakterii autochtonicznych i drożdży

Na podstawie badań przeprowadzonych tradycyjnymi technikami mikrobiologicznymi oraz metodami molekularnymi najlepsze szczepy wykorzystano do przygotowania biopreparatów. Podstawowym problemem, jaki należało przezwyciężyć, było wybranie tych mikroorganizmów, które nie tylko będą mogły koegzystować ze sobą, ale również maksymalnie skutecznie degradować substancje ropopochodne w cieczy pozabiegowej. Teoretycznie wydaje się, że najlepsze rozwiązanie to otrzymanie hodowli wzbogaconej, gdy jedynym źródłem węgla jest ropa naftowa. Użycie ropy naftowej zamiast mieszaniny węglowodorów pozwala namnożyć mikroorganizmy zdolne do degradacji szerokiego spektrum związków. To rozwiązanie niesie za sobą jednak niebezpieczeństwo otrzymania tylko mikroorganizmów szybko rosnących, a niekoniecznie najbardziej pożądanych z punktu widzenia zdolności degradacyjnych. Ponadto może się zdarzyć, że na skutek oddziaływań antagonistycznych pomiędzy mikroorganizmami otrzymana zawiesina będzie zawierać tylko dwa lub trzy mikroorganizmy. Dlatego lepszym rozwiązaniem wydało się uprzednie wyizolowanie tak wielu mikroorganizmów, jak to możliwe, a następnie stworzenie na ich bazie biopreparatów. Mikroorganizmy łączono ze sobą i hodowano na rozmaitych podłożach, na mineralnym z dodatkiem ropy naftowej lub węglowodorów modelowych (n-alkanów) albo innych związków (octan, mleczan, pirogronian, glukoza itp.) jako jedynego źródła węgla. Testowano równolegle hodowle prowadzone na podłożu wzbogaconym w obecności lub braku węglowodorów. Następnie analizowano skład gatunkowy badanego konsorcjum, sprawdzając, czy nie nastąpiła zmiana w jego składzie oraz czy wszystkie szczepy namnażają się do satysfakcjonującego poziomu. Przyjęto zasadę, że minimalna gęstość, do jakiej namnaża się dany mikroorganizm, nie może być mniejsza niż $1 \cdot 10^6$. Ponadto testowano szybkość wzrostu mikroorganizmów na rozmaitych podłożach. Liczbę mikroorganizmów monitorowano turbidymetrycznie, a dokładne oznaczenia wykonywano na podłożu stałym metodą płytkową. Ostatecznie stwierdzono, że dla obu biopreparatów korzystne będzie namnożenie mikroorganizmów w podłożu wzbogaconym, zawierającym 2% octanu sodu,

a niezawierającym węglowodorów. Pominięcie węglowodorów podyktowane było także tym, że wstępną hodowlę ciągłą prowadzono w fermentorze laboratoryjnym Miniforms firmy INFORS AG, a obecność węglowodorów w medium hodowlanym miało niekorzystny wpływ na pracę urządzenia. Fermentor pozwalał na ciągłą hodowlę mikroorganizmów w kontrolowanych warunkach temperatury (30°C), odczynu środowiska (pH = 7,0) oraz stężenia tlenu (15–20 mg/l przy zachowaniu normalnego ciśnienia) i w związku z tym umożliwiały szybkie osiągnięcie maksymalnej liczby mikroorganizmów, tj. na poziomie 10⁹. Cały czas w trakcie hodowli monitorowano liczbę i skład gatunkowy mikroorganizmów w biopreparatach.

6.1.6. Badania mikroorganizmów patogennych w biopreparatach

Podstawą określenia, czy dany mikroorganizm jest patogenny, jest ustalenie jego przynależności rodzajowej i gatunkowej. Wstępnej identyfikacji gatunkowej bakterii i grzybów dokonano na podstawie badań klasycznych (mikroskopowe, morfologiczne, biochemiczne). Należy jednak w tym miejscu podkreślić, że identyfikacja metodami klasycznymi (określenie cech fenotypowych) w przypadku mikroorganizmów glebowych cechujących się dużą zmiennością jest zadaniem trudnym, a oznaczenie do poziomu gatunku w wielu przypadkach niemożliwym. Dlatego decydujące znaczenie odegrały badania z wykorzystaniem technik molekularnych.

Oceny patogenności bakterii i grzybów wchodzących w skład opracowanego biopreparatu dokonano w oparciu o:

- Rozporządzenie Ministra Środowiska (Dz.U. Nr 212, poz.1798) z dnia 29 listopada 2002 w sprawie listy organizmów patogennych oraz ich klasyfikacji;
- listę kategorii bezpieczeństwa wg klasyfikacji stosowanej przez ATCC (American Type Culture Collection); kategoria 1 (Biosfery Level-1) oznacza, że nieznanne są przypadki wywołania chorób u ludzi zdrowych i dorosłych;
- listę kategorii bezpieczeństwa według klasyfikacji stosowanej przez DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturem); kategoria 1 oznacza, że nieznanne są przypadki wywołania chorób u ludzi zdrowych i dorosłych;
- klasyfikację wprowadzoną przez European Confederation of Medical Mycology (ECMM) określającą poziom szkodliwości poszczególnych gatunków grzybów pleśniowych (BSL).

Wykonano również badania z użyciem selektywnych podłoży mające na celu wykluczenie w biopreparatach mikroorganizmów patogennych. Wykorzystano PET Agar dla *Bacillus anthracis* (dostępne handlowo – Fluka 55678), Cetrimide Agar dla *Pseudomonas aeruginosa* (Fluka 22470), HiCrome Salmonella Agar dla *Salmonella* i *Escherichia coli* (Fluka 05538), Baird-Parker Agar + Baird-Parker Sulfa Supplement + Baird-Parker RPF Supplement dla *Staphylococcus aureus* (Fluka 11705, B2052, 05939). Badania obecności tych mikroorganizmów są wymagane przez PZH przy wydawaniu atestów dla komercyjnych biopreparatów. Dodatkowo wykonano badania na obecność *Enterococcus* z wykorzystaniem Enterococcus Selective Agar (Fluka 45183) i na obecność *Clostridium perfringens* z wykorzystaniem TSC Agar (Fluka 93745), stosując metodę filtracji membranowej.

6.2. Charakterystyka wyizolowanych szczepów mikroorganizmów

Z zanieczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) wyizolowano łącznie 19 szczepów należących do rodzajów: *Arthrobacter* (2 szczepy), *Bacillus* (3 szczepy), *Gordonia* (2 szczepy), *Mycobacterium* (3 szczepy), *Rhodococcus* (6 szczepów), *Pseudomonas* (2 szczepy), *Flavobacterium* (1 szczep).

Wśród wszystkich wyizolowanych mikroorganizmów zdecydowaną przewagę mieli przedstawiciele z rzędu promieniowców (*Actinomycetales* – typ Actinobacteria), które cechują się zdolnością rozkładu szeregu węglowodorów ropopochodnych i innych ksenobiotyków. Dodatkowo charakteryzują się większą odpornością na działanie niekorzystnych warunków środowiskowych (np. niskie temperatury, brak odpowiedniej wilgotności środowiska), pomimo że nie tworzą przetrwalników. Szczególnie licznie reprezentowany był rodzaj *Rhodococcus*. Oprócz rodzaju *Rhodococcus* liczniej reprezentowane były również rodzaje *Mycobacterium* i *Pseudomonas*.

Cechą warunkującą skuteczne działanie mikroorganizmów w środowisku zanieczyszczonym substancjami ropopochodnymi jest zdolność do aktywnego wzrostu i działania zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych. Jest to warunek konieczny, ponieważ aktywacja biopreparatu i przygotowanie go do użycia następują na powierzchni przy pełnym dostępie tlenu, podczas gdy bezpośrednie działanie mikroorganizmów może odbywać się w warunkach ograniczonego dostępu tlenu (nawet w warunkach natleniania strefa kontaktu z węglowodorami jest strefą o ograniczonym dostępie). Oczywiście proces natleniania jest wymagany w celu znaczącego przyspieszenia degradacji.

Tabela 6.1. Cechy wyizolowanych kultur mikroorganizmów wchodzących w skład biopreparatu oraz wpływ odczynu na ich wzrost w obecności n-heksadekanu jako jedynego źródła węgla

Szczep	Wzrost tlenowy	Wzrost beztlenowy	4°C	22°C	30°C	40°C	pH = 6,0	pH = 7,0	pH = 8,0	pH = 8,5
Arthrobacter IN_1	+	-	-	+	+	-	+	+	+	-
Arthrobacter IN_2	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
Bacillus IN_3	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-
Bacillus IN_4	+	+	-	-	+	-	+	+	+	-
Bacillus IN_5	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-
Gordonia IN_6	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+
Gordonia IN_7	+	-	-	+	+	-	+	+	+	+
Mycobacterium IN_8	+	-	+	+	+	-	-	+	+	+
Mycobacterium IN_9	+	-	-	+	+	-	+	+	+	+
Rhodococcus IN_10	+	-	+	+	+	-	+	+	+	-
Rhodococcus IN_11	+	-	+	+	+	-	+	+	+	-
Rhodococcus IN_12	+	-	-	-	+	-	-	+	+	-
Rhodococcus IN_13	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+
Rhodococcus IN_14	+	-	-	+	+	-	+	+	-	-

Szczep	Wzrost tlenowy	Wzrost beztlenowy	4°C	22°C	30°C	40°C	pH = 6,0	pH = 7,0	pH = 8,0	pH = 8,5
Rhodococcus IN_15	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+
Rhodococcus IN_16	+	-	-	+	+	-	+	+	-	-
Pseudomonas IN_17	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
Pseudomonas IN_18	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
Flavobacterium IN_19	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-
Candida sp. IN_20	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+
Pichia IN_21	+	-	+	+	+	-	+	+	+	-

+ oznacza efekt pozytywny (wzrost w obecności danego węglowodoru)

- oznacza efekt negatywny (brak wzrostu w obecności danego węglowodoru)

Część wyselekcjonowanych bakterii było zdolnych do wzrostu i działania w warunkach tlenowych i beztlenowych (fakultatywne anaeroby – tabela 6.1), choć wykorzystano również bezwzględne tlenowce. Pominięto natomiast bezwzględne beztlenowce i mikroaerofile jako mało przydatne.

Kolejnym etapem było zbadanie zdolności mikroorganizmów do wzrostu w szerokim zakresie temperatur. Skuteczne działanie biopreparatów w warunkach oczyszczania ścieków wymaga, aby zawarte w nich mikroorganizmy należały do tzw. organizmów psychrotrofowych (optymalny wzrost w zakresie temperatur 0–30°C) i mezofilnych (optymalny wzrost w temp. 20–40°C). Najkorzystniejsze warunki wzrostu pozwalają na osiągnięcie pełnej aktywności, a więc uzyskanie najwyższej efektywności działania biopreparatu.

Warunki temperaturowe inne niż optymalne również nie wykluczają możliwości stosowania biopreparatu (mikroorganizmy zachowują aktywność metaboliczną w przedziale

temperatur znacznie szerszym niż ich optimum), ale jego działanie może wtedy dać znacznie słabszy efekt końcowy. Większość testowanych kultur bakteryjnych to mikroorganizmy zdolne do optimum wzrostu w przedziale temperatur 4–30°C, co potwierdza możliwość stosowania ich w rozmaitych warunkach temperaturowych (tabela 6.1).

Ze względu na fakt, że ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) może się charakteryzować zróżnicowanym odczynem, zbadano zdolność mikroorganizmów wchodzących w skład biopreparatu do wykorzystywania n-heksadekanu lub ropy naftowej w zakresie pH = 6,0–8,5. Ogromna większość mikroorganizmów wykazywała zdolność wzrostu w zakresie pH = 6,0–8,0, natomiast tylko 4 szczepy tolerowały pH wyższe niż 8,0 (tabela 6.1). Wyniki tych badań sugerują, że najlepszym rozwiązaniem byłoby utrzymywanie odczynu zbliżonego do całkowicie obojętnego, co jednak może wiązać się z dodatkowymi kosztami. Należy zwrócić uwagę, że brak aktywności nie oznacza, że mikroorganizmy nie przeżywają w pH niższym niż 6,0 i wyższym niż 8,0, jednakże wtedy ich wykorzystanie w procesie oczyszczania cieczy z substancji ropopochodnych może stać się problematyczne.

Znaczna część wyselekcjonowanych mikroorganizmów tolerowała również wysokie stężenie NaCl (1–10%), co jest korzystne ze względu na charakter wód solankowych. Natomiast przy stężeniu NaCl wynoszącym 7,5–10% 10 szczepów nie tolerowało wysokiego zasolenia i nie weszły one w skład sporządzanego biopreparatu (tabela 6.2).

Ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) zawiera w swoim składzie środki powierzchniowo czynne. Ich obecność może wpływać hamująco na działanie mikroorganizmów poprzez zaburzanie oddziaływań hydrofobowych pomiędzy komórkami mikroorganizmów a węglowodorami. Z drugiej strony surfaktanty ułatwiają emulgację związków ropopochodnych, co powinno wpływać korzystnie na zdolność rozkładu tych ostatnich przez mikroorganizmy. Zbadano wpływ anionowego środka powierzchniowo czynnego (SPCz) na zdolność wykorzystywania n-heksadekanu jako jedyne źródła węgla przez mikroorganizmy wchodzące w skład biopreparatu. Wyniki przedstawiono w tabeli 6.2.

W zakresie stężeń 1–100 mg/dm³ wszystkie testowane kultury wykazują zdolność wykorzystywania n-heksadekanu jako źródła węgla. Dziewięć szczepów wyizolowanych z cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) wykazywało zdolność wzrostu w zakresie stężeń do 100 mg/dm³, a to sugerowało, że środek powierzchniowo czynny sam może ulegać biodegradacji. Zostało to potwierdzone w doświadczeniach, w których wykorzystano środek powierzchniowo czynny jako jedyne źródło węgla. Należy jednak zwrócić uwagę, że wody solankowe mogą zawierać także inne surfaktanty, bardziej odporne na działanie mikroorganizmów.

Tabela 6.2. Wpływ różnych stężeń NaCl oraz anionowego SPCz na wzrost kultur mikroorganizmów wchodzących w skład biopreparatu w obecności n-heksadekanu jako jedyne źródła węgla

Szczep	1% NaCl	2,5% NaCl	5% NaCl	7,5% NaCl	10% NaCl	SPCz 1 mg/dm ³	SPCz 10 mg/dm ³	SPCz 20 mg/dm ³	SPCz 30 mg/dm ³	SPCz 100 mg/dm ³
Arthrobacter IN_1	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-
Arthrobacter IN_2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Bacillus IN_3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Bacillus IN_4	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+
Bacillus IN_5	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-
Gordonia IN_6	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Gordonia IN_7	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Mycobacterium IN_8	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-
Mycobacterium IN_9	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Rhodococcus IN_10	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-
Rhodococcus IN_11	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Rhodococcus IN_12	+	+	+	-	-	+	+	+	-	-
Rhodococcus IN_13	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Rhodococcus IN_14	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+
Rhodococcus IN_15	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Rhodococcus IN_16	+	+	+	-	-	-	+	+	-	-

Szczep	1% NaCl	2,5% NaCl	5% NaCl	7,5% NaCl	10% NaCl	SPCz 1 mg/dm ³	SPCz 10 mg/dm ³	SPCz 20 mg/dm ³	SPCz 30 mg/dm ³	SPCz 100 mg/dm ³
Pseudomonas IN_17	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Pseudomonas IN_18	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Flavobacterium IN_19	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
Candida sp. IN_20	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-
Pichia IN_21	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-

+ oznacza efekt pozytywny (wzrost w obecności danego stężenia NaCl lub SPCz)

- oznacza efekt negatywny (brak wzrostu w obecności danego stężenia NaCl lub SPCz)

Tabela 6.3. Wykorzystanie węglowodorów jako jedynego źródła węgla przez wyizolowane kultury mikroorganizmów

Szczep	n-C ₇	n-C ₁₀	n-C ₁₆	n-C ₁₈	n-C ₁₉	n-C ₂₂	n-C ₂₆	fenol	toluen	ksylen	naftalen
Arthrobacter IN_1	+	+	+	+	+	-	+	+	-	-	-
Arthrobacter IN_2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Bacillus IN_3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Bacillus IN_4	+	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-
Bacillus IN_5	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	-
Gordonia IN_6	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Gordonia IN_7	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Szczep	n-C ₇	n-C ₁₀	n-C ₁₆	n-C ₁₈	n-C ₁₉	n-C ₂₂	n-C ₂₆	fenol	toluen	ksylen	naftalen
Mycobacterium IN_8	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Mycobacterium IN_9	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Rhodococcus IN_10	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-
Rhodococcus IN_11	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Rhodococcus IN_12	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+	-
Rhodococcus IN_13	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
Rhodococcus IN_14	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-
Rhodococcus IN_15	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Rhodococcus IN_16	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-
Pseudomonas IN_17	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pseudomonas IN_18	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Flavobacterium IN_19	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Candida sp. IN_20	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pichia IN_21	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-

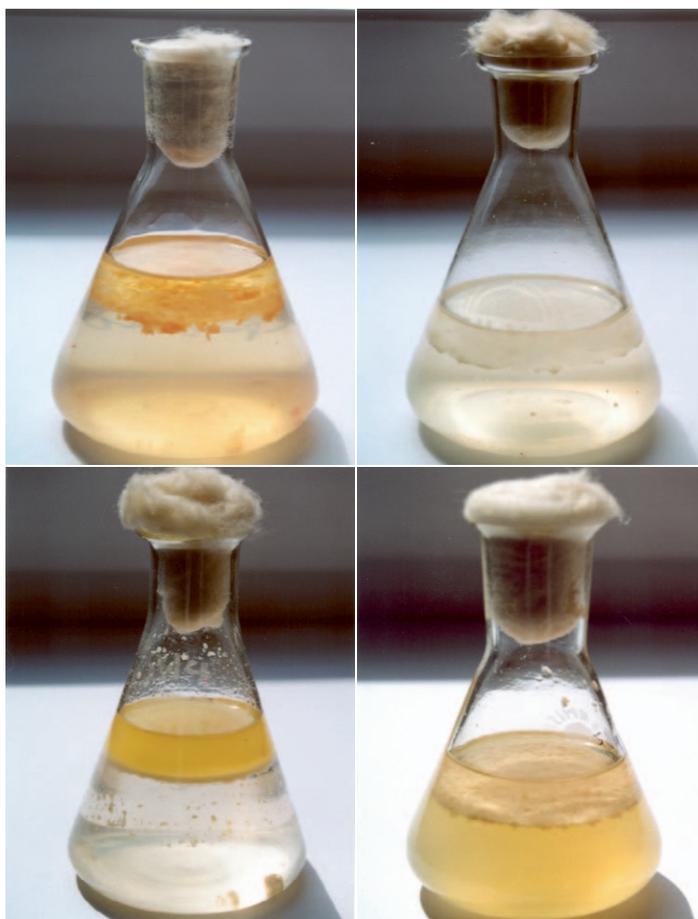
+ efekt pozytywny (wzrost w obecności danego węglowodoru)

- efekt negatywny (brak wzrostu w obecności danego węglowodoru)

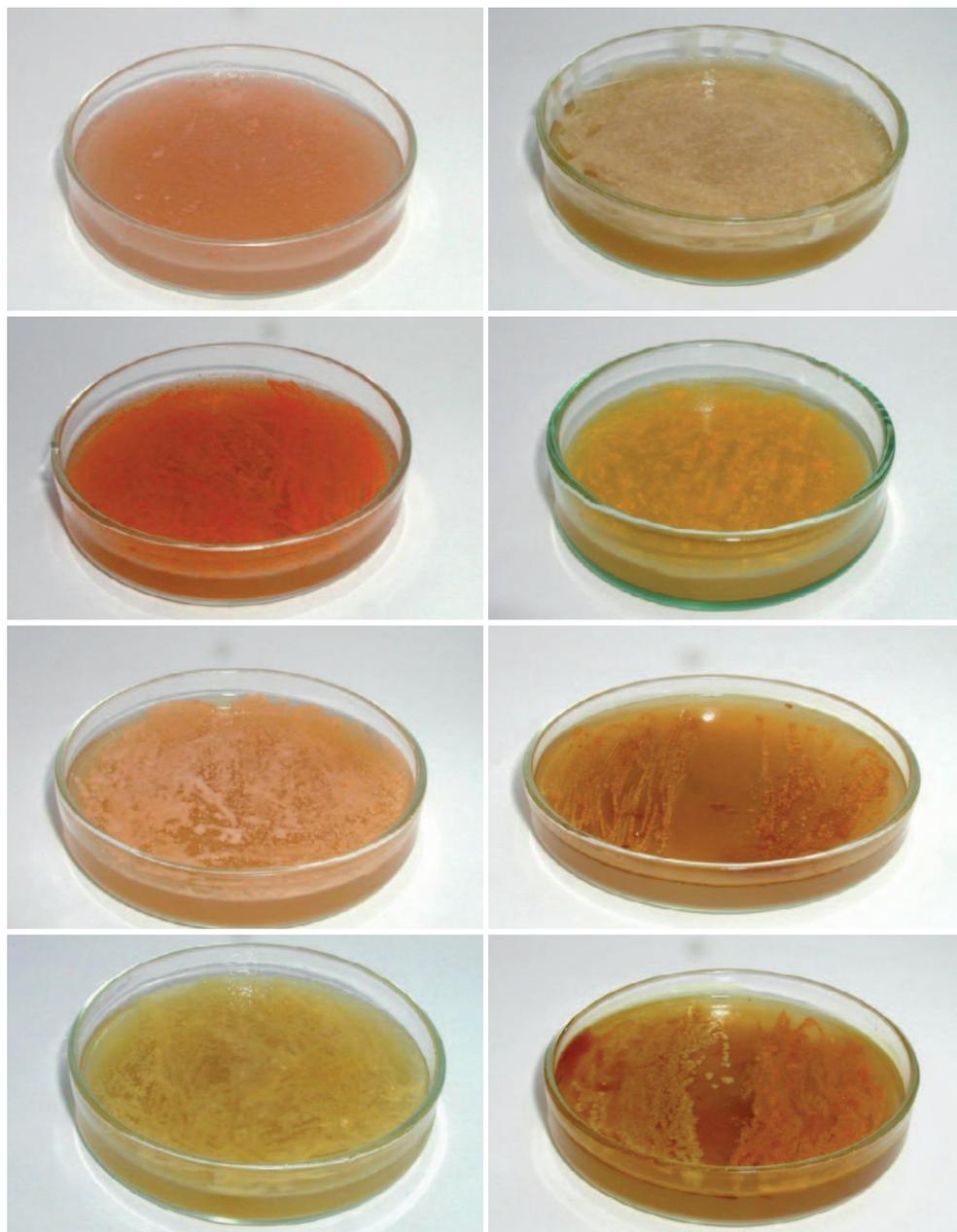
Dla biopreparatu stosowanego w procesie oczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) z zanieczyszczeń ropopochodnych kluczowe jest, aby zawarte w nim mikroorganizmy wykorzystywały węglowodory jako jedyne źródło węgla. Taka właściwość pozwala, po pierwsze, dostosować się mikroorganizmom do warunków panujących w sytuacji, w której węglowodory są dominującym składnikiem organicznym, a po drugie – skutecznie je degradować, co w bezpośredni sposób wpływa na szybkość procesu oczyszczania.

Szczególnie istotna jest zdolność degradacji węglowodorów, które w temperaturze pokojowej, tj. 22°C, znajdują się w stałym stanie skupienia, ponieważ ich tzw. „biodostępność” jest ograniczona dla mikroorganizmów. Wszystkie wyizolowane kultury wykorzystywały n-heksadekan i n-oktadekan, a ogromna większość także lekkie węglowodory, takie jak n-heptan oraz n-dekan (tabela 6.3).

Ze względu na to, że podczyszczana ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu zawiera przede wszystkim węglowodory alifatyczne (skład ustalony na podstawie analiz chromatograficznych), mikroorganizmy zostały tak dobrane, aby proces degradacji mógł przebiegać z odpowiednią wydajnością.



Fot. 6.1. Rozwój różnych kultur bakteryjnych wykorzystujących n-heksadekan na podłożu płynnym



Fot. 6.2. Wzrost na podłożu stałym kultur bakteryjnych wykorzystujących n-heksadekan i ropę jako jedyne źródła węgla

Test wzrostu na n-heksadekanie jest standardowym testem badania zdolności degradowania wyższych węglowodorów alifatycznych (możliwość testów zarówno na podłożach stałych, jak i płynnych). Natomiast n-oktadekan jest modelowym węglowodorem, który służy do badania zdolności degradowania węglowodorów alifatycznych o stałym stanie skupienia. Należy podkreślić, że płytkowa metoda oceny zdolności degradowania n-oktadekanu jest w Polsce stosowana wyłącznie w Zakładzie Mikrobiologii INiG – PIB.

Wyizolowane szczepy mikroorganizmów posiadały zdolność degradowania węglowodorów aromatycznych (tabela 6.3). Wynik ten jest i tak zadowalający, ponieważ tylko nieliczne mikroorganizmy posiadają szlaki metaboliczne pozwalające na równoczesne metabolizowanie węglowodorów aromatycznych i alifatycznych. Ponadto rozkład omawianych związków jest procesem niezwykle złożonym z punktu widzenia biochemicznego – wymaga skoordynowanej działalności wielu enzymów.

Przykładowe kultury wykorzystujące n-heksadekan jako jedyne źródło węgla przedstawiono na fotografii 6.1 (wzrost na podłożu płynnym) i fotografii 6.2 (wzrost na podłożu stałym).

Na podstawie uzyskanych wyników w Zakładzie Mikrobiologii INiG – PIB przygotowano biopreparat i przekazano go do testów w skali laboratoryjnej.

6.2.1. Opracowanie składu biopreparatu

Wyizolowane szczepy bakteryjne pochodzące z cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) udało się zidentyfikować z wykorzystaniem technik biologii molekularnej do poziomu gatunku, przy zadowalającym poziomie identyczności sekwencji. Wśród zidentyfikowanych szczepów bakteryjnych znalazły się następujące gatunki bakterii (tabela 6.4): *Arthrobacter soli*, *Paenibacillus borealis*, *Gordonia terrae*, *Gordonia lacunae*, *Mycobacterium vaccae*, *Mycobacterium holderi*, *Rhodococcus erythropolis*, *Pseudomonas veronii*, *Pseudomonas fluorescens*, *Sphingobacterium siyangensis*, które stanowiły skład biopreparatu. Dodatkowo opracowany biopreparat został wzbogacony o niepatogenne gatunki drożdży: *Yarrowia lipolytica*, *Pichia galeiformis* z banku szczepów INiG – PIB (Zakład Mikrobiologii), które charakteryzowały się dobrymi zdolnościami biodegradacyjnymi substancji ropopochodnych i organicznych.

Wśród szczepów zaklasyfikowanych do gatunku znalazły się szczepy IN_18, IN_2, IN_3, IN_17 oraz IN_19, które potrafią rosnąć w warunkach beztlenowych, co jest przydatną cechą dla procesów oczyszczania ścieków. Ponadto bakterie i drożdże należące do niepatogennych gatunków: *Paenibacillus borealis*, *Gordonia terrae*, *Gordonia lacunae*, *Mycobacterium vaccae*, *Mycobacterium holderi*, *Rhodococcus erythropolis*, *Pseudomonas veronii*,

Pseudomonas fluorescens, oraz niepatogenne gatunki drożdży: *Yarrowia lipolytica* i *Pichia galeiformis*, posiadają zdolności biodegradacji zarówno węglowodorów alifatycznych, jak i aromatycznych [69, 150–154].

Tabela 6.4. Przynależność gatunkowa szczepów mikroorganizmów wchodzących w skład biopreparatu

Oznaczenie szczepu	Identyfikacja metodami klasycznymi	Identyfikacja metodą sekwencjonowania	Procent identyczności /najbardziej podobna sekwencja w Gen-Bank	Kategoria bezpieczeństwa wg ATCC
Biopreparat				
IN_2	<i>Arthrobacter sp.</i>	<i>Arthrobacter soli</i>	98%/EU290155	1
IN_3	<i>Bacillus sp.</i>	<i>Paenibacillus borealis</i>	99%/NR025299	1
IN_6	<i>Gordonia sp.</i>	<i>Gordonia terrae</i>	99%/EU333873	1
IN_7	<i>Gordonia sp.</i>	<i>Gordonia lacunae</i>	99%/GU727686	1
IN_8	<i>Mycobacterium sp.</i>	<i>Mycobacterium holderi</i>	98%/X93184	1
IN_9	<i>Mycobacterium sp.</i>	<i>Mycobacterium vaccae</i>	98%/AF544639	1
IN_11	<i>Rhodococcus sp.</i>	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	100%/EU070938	1
IN_13	<i>Rhodococcus sp.</i>	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	100%/AY822047	1
IN_15	<i>Rhodococcus sp.</i>	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	100%/EU729738	1
IN_17	<i>Pseudomonas sp.</i>	<i>Pseudomonas veronii</i>	99%/DQ525597	1
IN_18	<i>Pseudomonas sp.</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	99%/DQ178230	1
IN_19	<i>Flavobacterium sp.</i>	<i>Sphingobacterium siyangensis</i>	99%/U834267	1
IN_20	<i>Candida sp.</i>	<i>Yarrowia lipolytica</i>	99%/GQ376068	1
IN_21	<i>Pichia sp.</i>	<i>Pichia galeiformis</i>	98%/GQ855207	1

Zidentyfikowane gatunki bakterii, które zostały uznawane za niepatogenne (wg klasyfikacji stosowanej przez American Type Culture Collection oznaczone numerem 1, Biosafety Level – 1, co oznacza, że nie są znane przypadki wywoływania chorób u zdrowych, dorosłych ludzi), wchodziły w skład opracowanego biopreparatu. Ponadto należy zwrócić uwagę, że w przypadku wszystkich szczepów należących do omawianych gatunków charakterystyczną cechą był brak wzrostu w temperaturze 37°C, czyli w temperaturze ciała ludzkiego. Tak więc powyższe gatunki bakterii nie stanowiły zagrożenia dla zdrowia ludzkiego.

Tabela 6.5. Wyniki badań na obecność mikroorganizmów patogennych i chorobotwórczych w biopreparacie

Mikroorganizm	Wynik badania
<i>Bacillus anthracis</i>	nie stwierdzono
<i>Salmonella sp.</i>	nie stwierdzono
<i>Staphylococcus aureus</i>	nie stwierdzono
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	nie stwierdzono
<i>Escherichia coli</i>	nie stwierdzono
<i>Enterococcus faecalis</i>	nie stwierdzono

Przed rozpoczęciem doświadczeń w skali laboratoryjnej zbadano, czy biopreparat nie zawiera mikroorganizmów patogennych i mikroorganizmów wskazujących na zanieczyszczenie fekaliami, a więc potencjalnie chorobotwórczych. Wykonano testy w kierunku występowania *Bacillus anthracis* (laseczka wąglika), *Salmonella sp.* (grupa bakterii odpowiedzialnych za wywoływanie duru brzuszego i rzekomego), *Staphylococcus aureus* (gronkowiec złocisty), *Pseudomonas aeruginosa* (pałeczka ropy błękitnej), *Escherichia coli* (pałeczka okrężnicy) i *Enterococcus faecalis* (paciorkowiec kałowy). W biopreparacie nie stwierdzono żadnego mikroorganizmu patogennego ani mikroorganizmu potencjalnie chorobotwórczego (tabela 6.5).

6.3. Laboratoryjne próby zastosowania procesu biologicznego do oczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) w formacjach łupkowych

Badanie testujące procesu biologicznego do doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) przeprowadzono w skali laboratoryjnej na próbkach pobranych:

- z cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) w początkowym etapie odbioru cieczy (próbka nr I – zawartość chlorków 10 458 mg /dm³) po procesach usunięcia resztkowych pozostałości polimeru wchodzącego w skład płynu szczelinującego oraz po procesach koagulacji połączonej z flokulacją i filtracją osadów pokoagulacyjnych;
- z cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) w końcowym etapie odbioru wody (próbka nr IV – zawartość chlorków 39 881 mg /dm³) po procesach usunięcia resztkowych pozostałości polimeru wchodzącego w skład płynu szczelinującego oraz po procesach koagulacji połączonej z flokulacją i filtracją osadów pokoagulacyjnych.

Proces mikrobiologicznego doczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) przeprowadzono z zastosowaniem biopreparatu sporządzonego w Zakładzie Mikrobiologii INiG – PIB z wyizolowanych i namnożonych mikroorganizmów autochtonicznych o stężeniu aktywnych komórek $1 \cdot 10^9$ jkt/cm³ (jtk – jednostki tworzące kolonie).

Laboratoryjne stanowisko badawcze procesu mikrobiologicznego doczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) zainstalowano w hali. Próbki cieczy po procesie wstępnego oczyszczania zgromadzono w pojemnikach plastikowych o pojemności 40 dm³. Stanowisko badawcze było termostatowane – utrzymywano stałą temperaturę 25°C. Proces napowietrzania próbek cieczy prowadzono przy wykorzystaniu dyfuzorów, do których sprężone powietrze dostarczano z agregatu sprężarkowego.

Przed przystąpieniem do procesu biologicznego doczyszczania sprawdzano odczyn cieczy i jeżeli odbiegał od optymalnego poziomu pH 7,5–7,8, przeprowadzono jego korektę.

Proces biologicznego doczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) prowadzono do momentu, w którym nie odnotowano zmian w składzie zanieczyszczeń zawartych w ściekach, czyli przez 22 dni. Przez cały okres trwania procesu

biologicznego doczyszczania cieczy była napowietrzana za pomocą sprężonego powietrza poprzez układ dyfuzorów zamontowanych na dnie zbiornika, który umożliwił osiągnięcie efektu napowietrzania drobnopęcherzykowego. Próbkę doczyszczanej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) pobierano do analizy raz na dobę. Efekt oczyszczania określano, oznaczając następujące parametry doczyszczanej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A):

- zawartość substancji organicznych mierzonych wskaźnikiem $\text{ChZT}_{(\text{Cr})}$,
- zawartość substancji mierzonych wskaźnikiem BZT_5 ,
- zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO),
- zawartość anionowych substancji powierzchniowo czynnych (SPCz),
- zawartość substancji ropopochodnych oznaczanych chromatograficznie (TPH),
- zawartość węglowodorów monoaromatycznych (BTEX).

6.3.1. Omówienie wyników badań procesu biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I)

Wyniki badań z przebiegu procesu biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) zestawiono w tabeli 6.6. Przedstawiono w niej zmiany zawartości zanieczyszczeń w funkcji czasu trwania procesu mikrobiologicznego doczyszczania wody. Do wspomnianych zanieczyszczeń należą: substancje organiczne mierzone wskaźnikiem $\text{ChZT}_{(\text{Cr})}$, pięciodobowe zapotrzebowanie na tlen BZT_5 , ogólny węgiel organiczny (OWO), SPCz anionowe oraz substancje ropopochodne oznaczane chromatograficznie (TPH) i BTEX.

Zbiorcze zestawienie uzyskanych wyników badań (doczyszczanie cieczy pozabiegowej za pomocą biopreparatu sporządzonego z mikroorganizmów połączonego z równoczesnym napowietrzaniem cieczy) wskazuje, że zawartość substancji organicznych mierzonych wskaźnikiem $\text{ChZT}_{(\text{Cr})}$ ulega stopniowemu zmniejszeniu z 780 do 215 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$. Spadek zawartości $\text{ChZT}_{(\text{Cr})}$ jest najbardziej widoczny w początkowym okresie trwania procesu oczyszczania, tj. do 14 dnia procesu, a następnie ulega zmniejszeniu i do zakończenia procesu utrzymuje się na zbliżonym poziomie.

Podobną tendencję obniżania się wartości zanotowano także dla wskaźnika BZT_5 – następuje jego obniżenie z 280 do 80 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$. Intensywne zmniejszanie zawartości tego wskaźnika jest widoczne do 12 dnia trwania procesu, a następnie utrzymuje się on na zbliżonym poziomie.

Tabela. 6.6. Zestawienie analiz chemicznych wykonanych podczas biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) z zastosowaniem biopreparatu na bazie mikroorganizmów

Oznaczenie	Ciecz pozabiegowa po etapach wstępnego oczyszczenia	Skład cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu w trakcie procesu biologicznego doczyszczania [dni]										
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
pH	6,14±0,20	7,35±0,20	7,32±0,20	7,28±0,20	7,24±0,20	7,20±0,20	7,15±0,20	7,11±0,20	7,08±0,20	7,03±0,20	6,98±0,20	6,91±0,20
TPH [mg/dm ³]	69,4±3,8	61,1±3,4	53,2±2,9	48,9±2,7	42,9±2,4	38,5±2,1	34,5±2,0	31,5±1,9	29,1±2,1	26,4±1,8	24,0±1,9	22,1±1,8
BTEX [mg/dm ³]	1,01±0,11	0,93±0,08	0,85±0,09	0,78±0,07	0,70±0,08	0,61±0,06	0,53±0,06	0,49±0,05	0,45±0,05	0,41±0,04	0,38±0,04	0,37±0,04
ChZT _(c) [mg O ₂ /dm ³]	780±35	705±21	623±18	551±20	499±22	452±17	396±15	333±15	302±14	256±11	235±10	215±11
BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	280±19	263±18	237±21	207±16	180±14	154±11	131±10	106±10	92±8,2	88±7,4	85±7,2	80±7,1
OWO [mg/dm ³]	152±14	138±10	121±9,5	112±9,7	98±8,1	85±7,5	74±6,5	62±5,4	58±4,9	52±4,5	48±4,1	46±3,8
SPCz Anionowe [mg/dm ³]	6,5±0,51	6,2±0,48	5,9±0,43	5,5±0,42	5,0±0,39	4,4±0,24	4,0±0,21	3,6±0,18	3,3±0,12	2,9±0,12	2,6±0,08	2,4±0,09

Odnotowane zmiany zawartości wskaźnika OWO (ogólnego węgla organicznego) wskazują na stopniowe obniżanie się jego zawartości w trakcie przebiegu biologicznego doczyszczania do 12 dnia od chwili rozpoczęcia procesu. Uzyskano obniżenie zawartości OWO ze 152 do 46 mg O₂/dm³.

Szczególne uwagę zwrócono na substancje ropopochodne. Obniżenie ich zawartości było jednym z głównych zadań prowadzonego procesu mikrobiologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I). Sumaryczną zawartość zanieczyszczeń ropopochodnych TPH (*Total Petroleum Hydrocarbon* – suma węglowodorów naftowych) oznaczono metodą chromatografii GC w połączeniu z techniką SPE. Obniżenie zawartości zanieczyszczeń ropopochodnych przedstawiono w tabeli 6.6. Widoczny spadek zawartości substancji ropopochodnych zanotowano do 16. dnia od chwili rozpoczęcia procesu doczyszczania wody, w wyniku którego uzyskano obniżenie ich zawartości z 69 do 22,1 mg/dm³.

W trakcie biologicznego doczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) z zastosowaniem opracowanego biopreparatu na bazie mikroorganizmów odnotowano widoczną po 10 dniach biodegradację węglowodorów monoaromatycznych (BTEX) z poziomu 1,01 do 0,37 mg/dm³.

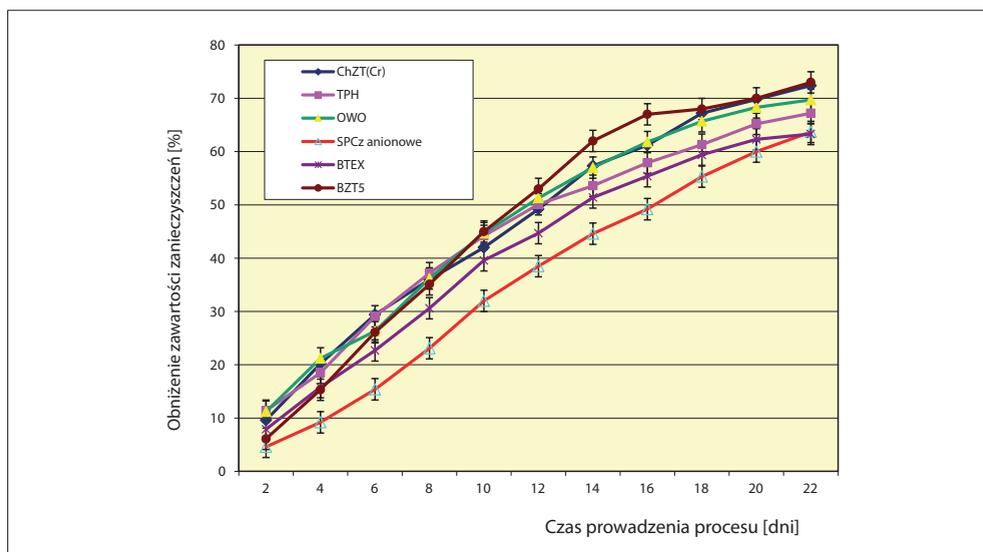
W trakcie procesu mikrobiologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) zwrócono uwagę na stopień obniżenia zawartości substancji powierzchniowo czynnych anionowych (tabela 6.6). We wstępnie oczyszczonej cieczy występują one w ilości 6,5 mg/dm³, zaś w wyniku przeprowadzonego procesu biologicznego doczyszczania cieczy osiągnięto obniżenie ich zawartości do 2,4 mg/dm³.

Zestawienie efektu biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) wyrażonego w postaci procentowego obniżenia zawartości zanieczyszczeń zilustrowano na rys. 6.1.

Stopień redukcji zanieczyszczeń kształtował się na następującym poziomie:

TPH.....	67,2%
BTEX.....	63,3%
ChZT _(Cr)	72,4%
BZT ₅	73,1%
OWO.....	69,7%
SPCz anionowe.....	63,7%

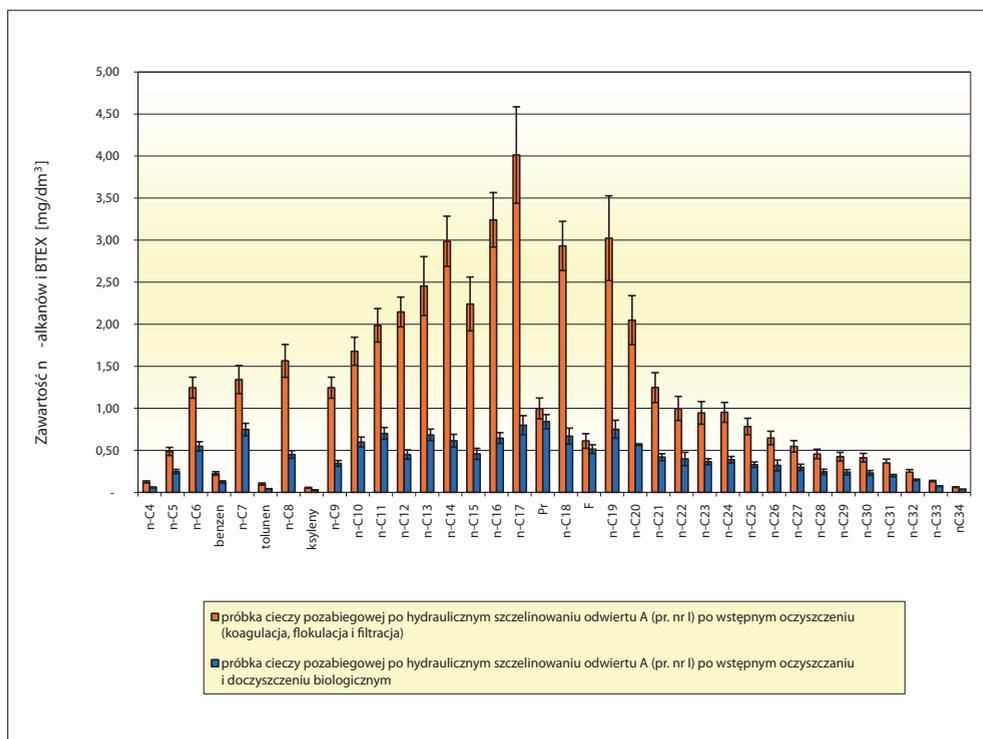
Głównym celem badań opisanych w niniejszej pracy było wykorzystanie mikroorganizmów autochtonicznych do obniżenia zawartości substancji ropopochodnych oraz substancji organicznych zawartych w doczyszczonych ściekach.



Rys. 6.1. Obniżenie zawartości zanieczyszczeń podczas biologicznego doczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) w zależności od czasu prowadzenia procesu

W celu wyselekcjonowania mikroorganizmów zdolnych do degradacji substancji ropopochodnych oraz do dokładniejszego określenia efektu procesu mikrobiologicznego wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) wykonano analizy chromatograficzne. Umożliwiły one nie tylko sumaryczne określenie zawartości węglowodorów wchodzących w skład zanieczyszczeń węglowodorowych, ale również pozwoliły na zidentyfikowanie poszczególnych węglowodorów i oznaczenie ich zawartości w zanieczyszczeniach ropopochodnych. Porównanie chromatogramów rozdziału węglowodorów wchodzących w skład zanieczyszczeń ropopochodnych wyizolowanych z próbek cieczy pozabiegowej oczyszczonej i po mikrobiologicznym doczyszczaniu zobrazowano na rys. 6.2.

Przedstawione wyniki pozwalają na stwierdzenie, że najwyższy udział w zanieczyszczeniach ropopochodnych w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I), która została poddana procesowi wstępnego oczyszczania (koagulacja wraz z flokulacją i filtracją), mają węglowodory alifatyczne (66,7%) z zakresu $n\text{-C}_{10}\text{-n-C}_{20}$ (1,678–4,012 mg/dm³), natomiast w znacznie mniejszych ilościach występują węglowodory szeregu alifatycznego od $n\text{-C}_{21}$ do $n\text{-C}_{34}$. Zawartość węglowodorów niezidentyfikowanych odnotowano na poziomie 33,4%.



Rys. 6.2. Porównanie zawartości zidentyfikowanych składników zanieczyszczeń ropopochodnych w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) wstępnie oczyszczonej i poddanej doczyszczaniu z zastosowaniem biopreparatu

Proces mikrobiologicznego doczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) z wykorzystaniem biopreparatu (przygotowanego na bazie niepatogennych, autochtonicznych gatunków bakterii zdolnych do degradacji węglowodorów i wzbogaconego o aktywne niepatogenne gatunki drożdży) spowodował znaczne obniżenie zawartości zanieczyszczeń ropopochodnych. Najszybciej zachodzi biodegradacja węglowodorów alifatycznych (n-alkanów) o długości łańcuchów węglowych n-C₉–n-C₁₉ w zakresie 76,2–81,3%. Największe obniżenie zawartości węglowodorów powstałe w wyniku biologicznego doczyszczania występuje w przypadku węglowodoru n-C₁₇ (z 4,12 do 0,735 mg/dm³) oraz n-alkanów: n-C₁₄, n-C₁₄, n-C₁₈, n-C₁₉. N-alkany z zakresu n-C₂₀–n-C₃₄ trudniej ulegają biodegradacji, ale w zadowalającym stopniu, gdyż ich zawartość uległa redukcji od 62,2% do 29,8% (rys. 6.2).

W badanych próbkach cieczy pozabiegowej zidentyfikowano także węglowodory z grupy izoprenoidów: pristan (Pr) i fitan (F), którym odpowiadają charakterystyczne miejsca na chromatogramach. Związki te należą do węglodorów trudno biodegradowalnych. Wartości stosunków tych związków do odpowiednich n-alkanów (n-C₁₇/Pr i n-C₁₈/F) są charakterystyczne i świadczą o stopniu biodegradacji analitów naftowych.

Dla procesu mikrobiologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) obliczono stosunki n-C₁₇/Pr i n-C₁₈/F, które ulegają zmniejszeniu odpowiednio: z 4,093 do 0,950 i z 4,742 do 1,189, co świadczy o zadowalającej biodegradacji n-alkanów (rys. 6.2).

W zadowalającym stopniu uległy biodegradacji węglowodory aromatyczne (BTEX) – na poziomie: 62,2–81,2% (rys. 6.2). Za wysoki stopień biodegradacji BTEX odpowiedzialne są niepatogenne gatunki bakterii wchodzące w skład biopreparatu (*Gordonia terrae*, *Pseudomonas veronii* i *Rhodococcus erythropolis*) oraz gatunki drożdży (*Yarrowia lipolytica* i *Pichia galeiformis*).

Analizując przedstawione wyniki, można stwierdzić, że optymalnym czasem trwania procesu biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) jest 16 dni. Po tym okresie uzyskano znaczne obniżenie zawartości zanieczyszczeń, ale nie na takim poziomie, aby przystąpić do przeprowadzenia odsalania cieczy (metody membranowe i termiczne) przy założeniu uzyskania soli odpadowej o jak najmniejszym zanieczyszczeniu w celu wykorzystania jej gospodarczo. Proponuje się dalsze doczyszczanie cieczy pozabiegowej oparte na sorpcji pozostałych zanieczyszczeń na odpowiednio dobranym węglu aktywnym.

6.3.2. Omówienie wyników badań procesu biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV)

Wyniki badań z przebiegu procesu biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka Nr IV) zestawiono w formie tabelarycznej (tabela 6.7). Przedstawiono zmiany zawartości zanieczyszczeń w funkcji czasu trwania procesu mikrobiologicznego doczyszczania cieczy. Do zanieczyszczeń należą: substancje organiczne mierzone wskaźnikiem ChZT_(Cr), pięciodobowe zapotrzebowanie na tlen BZT₅, ogólny węgiel organiczny (OWO), substancje ropopochodne oznaczane chromatograficznie (TPH) oraz BTEX, SPCz anionowe.

Tabela 6.7. Zestawienie analiz chemicznych wykonanych podczas biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) z zastosowaniem biopreparatu na bazie mikroorganizmów

Oznaczenie	Ciecz pozabiegowa po etapach wstępnego oczyszczania	Skład cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu w trakcie procesu biologicznego doczyszczania [dni]										
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
pH	7,45 ±0,20	7,40 ±0,20	7,38 ±0,20	7,34 ±0,20	7,30 ±0,20	7,27 ±0,20	7,24 ±0,20	7,28 ±0,20	7,22 ±0,20	7,19 ±0,20	7,17 ±0,20	7,15 ±0,20
TPH [mg/dm ³]	130,1 ±8,5	112,3 ±7,8	95,4 ±6,9	84,1 ±6,4	72,1 ±6,1	62,4 ±5,4	51,2 ±4,2	44,2 ±3,4	39,1 ±3,1	35,1 ±2,9	32,4 ±2,5	31,3 ±2,1
BTEX [mg/dm ³]	1,61 ±0,16	1,41 ±0,13	1,28 ±0,12	1,09 ±0,11	0,97 ±0,09	0,82 ±0,08	0,75 ±0,07	0,70 ±0,07	0,68 ±0,06	0,61 ±0,07	0,59 ±0,06	0,57 ±0,06
ChZ _{T(6)} [mg O ₂ /dm ³]	951 ±59	810 ±44	725 ±31	658 ±29	559 ±25	480 ±27	432 ±21	371 ±19	324 ±17	311 ±15	285 ±13	275 ±13
BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	321 ±23	289 ±24	258 ±25	221 ±19	188 ±15	157 ±13	135 ±12	119 ±11	105 ±9,7	100 ±8,3	92 ±7,5	85 ±7,3
OWO [mg/dm ³]	300 ±21	278 ±19	243 ±18	189 ±15	141 ±12	109 ±9,1	95 ±9,1	87 ±8,4	81 ±7,2	72 ±6,5	69 ±5,3	66 ±4,8
SPCz anionowe [mg/dm ³]	8,9 ±0,92	8,1 ±0,88	7,5 ±0,63	6,9 ±0,62	6,1 ±0,58	5,5 ±0,49	4,9 ±0,31	4,5 ±0,41	4,1 ±0,32	3,7 ±0,22	3,5 ±0,19	3,4 ±0,19

Przedstawione wyniki badań pozwalają na stwierdzenie, że zawartość substancji organicznych mierzonych wskaźnikiem $\text{ChZT}_{(\text{Cr})}$ uległa zmniejszeniu z 950 do 275 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ w trakcie procesu biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV). Spadek wskaźnika $\text{ChZT}_{(\text{Cr})}$ jest widoczny do 12 dnia od chwili rozpoczęcia procesu, a następnie utrzymuje się na zbliżonym poziomie (tabela 6.7).

Podobną tendencję spadkową zaobserwowano dla wskaźnika BZT_5 , który podczas prowadzenia procesu ulega zmniejszeniu z 320 do 85 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ (tabela 6.7).

Odnotowane zmiany zawartości ogólnego węgla organicznego wyrażone wskaźnikiem OWO wskazują, że w trakcie biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) następuje widoczne jej zmniejszenie do 10 dnia trwania procesu, a następnie utrzymuje się na zbliżonym poziomie do 16 dnia trwania procesu. Uzyskano obniżenie wskaźnika OWO z 300 do 66 mg/dm^3 (tabela 6.7).

Przeprowadzenie mikrobiologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) z zastosowaniem biopreparatu sporządzonego na bazie niepatogennych bakterii autochtonicznych oraz wzbogaconego o niepatogenne gatunki drożdży (*Yarrowia lipolytica*, *Pichia galeiformis*) przyczyniło się w znaczącym stopniu do obniżenia zawartości substancji organicznych, pochodzących przede wszystkim od stosowanego płynu szczelinującego (np. resztkowych pozostałości polimeru).

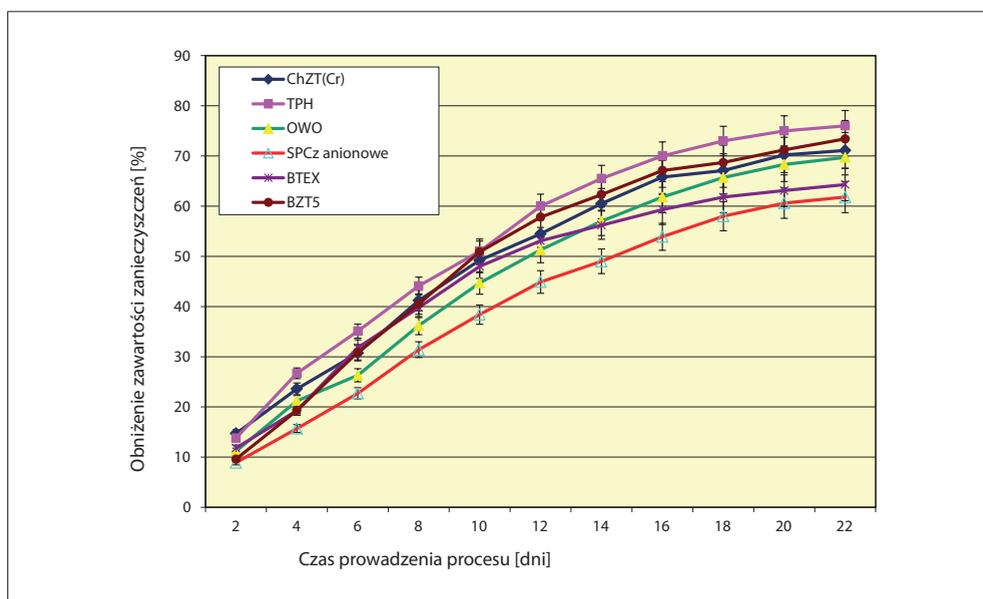
Zawartość substancji ropopochodnych (TPH) oznaczonych chromatograficznie podczas prowadzenia procesu biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) uległa znacznemu obniżeniu z 130 do 31,3 mg/dm^3 (tabela 6.7). Najwyższy spadek odnotowano od 2 do 10 dnia trwania procesu, zaś począwszy od 14 dnia zawartość substancji ropopochodnych utrzymywała się na zbliżonym poziomie.

Badany proces biologicznego doczyszczania wstępnie obrobionej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) z wykorzystaniem mikroorganizmów autochtonicznych posiadających duże zdolności redukcji zarówno węglowodorów alifatycznych, jak i aromatycznych pozwolił na zmniejszenie zawartości węglowodorów monoaromatycznych (BTEX) z poziomu 1,60 do 0,57 mg/dm^3 (tabela 6.7).

W trakcie procesu mikrobiologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) zwrócono uwagę na stopień obniżenia zawartości substancji powierzchniowo czynnych anionowych (tabela 6.7). We wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej występują one na wysokim

poziomie ($8,9 \text{ mg/dm}^3$), natomiast w wyniku przeprowadzonego procesu biologicznego doczyszczania cieczy osiągnięto obniżenie ich zawartości ($3,4 \text{ mg/dm}^3$). Przedstawiona analiza wyników testowanego procesu biologicznego doczyszczania pozwala na stwierdzenie, że najwyższy stopień obniżenia zawartości SPCz anionowych zanotowano w okresie pomiędzy 2 a 12 dniem, po upływie 14 dni analizowane zawartości SPCz anionowych były na zbliżonym poziomie.

Zestawienie efektu biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) wyrażonego w postaci procentowego obniżenia zawartości zanieczyszczeń zilustrowano na rys. 6.3.



Rys. 6.3. Obniżenie zawartości zanieczyszczeń podczas biologicznego doczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) w zależności od czasu prowadzenia procesu

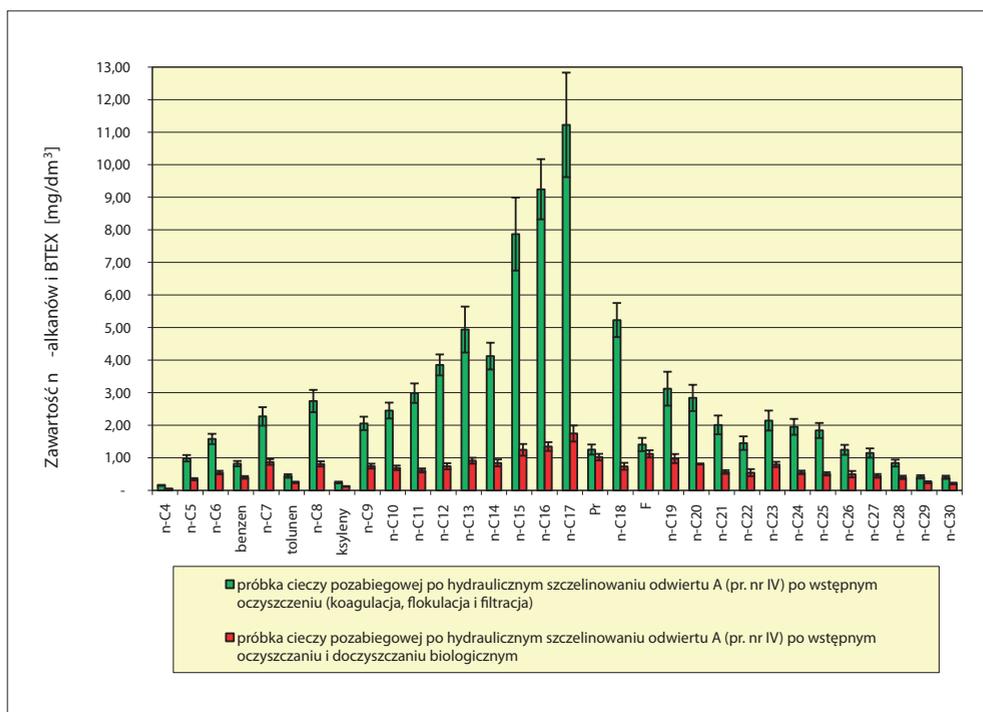
Stopień redukcji zanieczyszczeń kształtował się na następującym poziomie:

ChZT _(Cr)	71,1%
BZT ₅	72,3%
OWO.....	69,7%

TPH.....76,2%
 BTEX.....64,3%
 SPCz anionowe.....61,8%

Opracowana metodyka chromatograficznego oznaczania substancji ropopochodnych pozwala na dokładne przesledzenie procesu mikrobiologicznego oczyszczania wody pod kątem degradacji biologicznej węglowodorów wchodzących w skład zanieczyszczeń ropopochodnych.

Porównanie zawartości poszczególnych zidentyfikowanych węglowodorów otrzymanych w wyniku analiz chromatograficznych wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) po procesie biologicznego jej doczyszczania zilustrowano na wykresie (rys. 6.4).



Rys. 6.4. Porównanie zawartości zidentyfikowanych składników zanieczyszczeń ropopochodnych w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV), wstępnie oczyszczonej i poddanej doczyszczaniu z zastosowaniem biopreparatu

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że najwyższy udział w zanieczyszczeniach ropopochodnych cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) poddanej procesowi wstępnego oczyszczenia (usunięcie resztkowych części polimeru wraz z koagulacją połączoną z flokulacją i filtracją) mają węglowodory alifatyczne (64,2%) z zakresu n-C₁₂-n-C₁₈ (4,921-11,225 mg/dm³). W znacznie mniejszych ilościach, w granicach 0,408-3,124 mg/dm³, występują węglowodory szeregu alifatycznego od n-C₁₉ do n-C₃₀. Natomiast zawartość węglodorów niezidentyfikowanych odnotowano na poziomie 37,6%. Ponadto zidentyfikowano węglowodory monoaromatyczne (BTEX): benzen - 0,824 mg/dm³, toluen - 0,412 mg/dm³, ksyleny - 0,346 mg/dm³ (rys. 6.4).

W trakcie prowadzenia procesu mikrobiologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) odnotowano obniżenie zawartości poszczególnych węglodorów, przy czym najwyższy stopień redukcji (biodegradacji) stwierdzono dla węglodorów w zakresie n-C₁₁-n-C₂₁ w przedziale: 74,1-84,8%. Biodegradacja węglodorów z zakresu n-C₂₂-n-C₃₀ była niższa, chociaż utrzymywała się na zadowalającym poziomie: od 68,2% do 41,2% (rys. 6.4).

Identyfikacja węglodorów trudno biodegradowalnych z grupy izoprenoidów: pristan (Pr) i fitan (F) pozwoliła na określenie stopnia biodegradacji węglodorów. W wyniku prowadzonego procesu biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) odnotowano zmniejszenie stosunków:

- n-C₁₇/Pr z 8,951 do 1,706,
- n-C₁₈/F z 3,704 do 0,659,

co świadczy o uzyskaniu zadowalającego stopnia biodegradacji węglodorów.

Wysoką efektywność procesu doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV), wyrażoną spadkiem zawartości substancji ropopochodnych, należy przypisać zadozowaniu mikroorganizmów autochtonicznych wchodzących w skład opracowanego biopreparatu. Mikroorganizmy te posiadały zdolność degradacji węglodorów będących składnikami zanieczyszczeń ropopochodnych zawartych w doczyszczanej cieczy.

Analizując przedstawione wyniki, można stwierdzić, że optymalnym czasem trwania procesu biologicznego doczyszczania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) jest 16 dni. Po tym okresie uzyskano widoczne obniżenie zawartości zanieczyszczeń, ale w celu przeprowadzenia odsalania wody (metody membranowe i termiczne) proponuje się dalsze doczyszczanie cieczy, aby usunąć pozostałe zanieczyszczenia z wykorzystaniem odpowiednio dobranych węgli aktywnych.

7. Zastosowanie węgla aktywnych do doczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) po biologicznych procesach jej oczyszczania

Zastosowanie procesu adsorpcji na węglu aktywnym w technologii oczyszczania wody/ścieków ma przede wszystkim na celu usunięcie rozpuszczonych substancji ropopochodnych, reszkowych substancji organicznych, w tym detergentów, fenoli i ich pochodnych oraz jonów metali ciężkich. Są to związki odporne całkowicie lub częściowo na rozkład i usuwanie w konwencjonalnych procesach technologicznych, takich jak: koagulacja lub chemiczne strącenie oraz oczyszczanie biologiczne.

Od kilku lat notuje się znaczny postęp w dziedzinie badań nad oczyszczaniem wody/ścieków z substancji ropopochodnych za pomocą węgla aktywnego, a metoda ta znajduje coraz szersze zastosowanie praktyczne. Skuteczność stosowania metody adsorpcyjnej zależy w dużym stopniu od efektywności wstępnego oczyszczania ścieków w oczyszczalni mechaniczno-chemicznej lub mechaniczno-biologicznej. Optymalna zawartość substancji ropopochodnych po wstępnych procesach oczyszczania powinna wynosić mniej niż 40 mg/dm³.

Węgiel aktywny stosuje się w wymienionych węzłach oczyszczalni ścieków w dwóch postaciach, tj. w postaci pylistej lub ziarnistej w złożach adsorpcyjnych. Na wybranie do oczyszczania ścieków którejs z tych postaci ma wpływ wiele czynników, wśród których najważniejsze to: [131]:

- cel jaki węgiel aktywny ma spełniać w procesie oczyszczania,
- możliwości technologiczne i ekonomiczne,
- rodzaj urządzeń wchodzących w skład instalacji ściekowej,
- wydajność instalacji.

Adsorpcję na węglach pylistych przeprowadza się w wydzielonych reaktorach, często zespolonych z osadnikiem lub zawierających osad czynny, względnie łącznie z procesem

strącania i koagulacji. Czas kontaktu ścieków z węglem aktywnym waha się w granicach 10–30 min, a wielkości stosowanych dawek węgla wynoszą 100–300 g/m³ ścieków. Po sedymentacji cząstek węgla w osadnikach niezbędne jest przeprowadzenie procesu filtracji. Adsorpcję na węglach pylistych najlepiej łączyć z procesem koagulacji, gdyż zawiesina węglowa dobrze sedymentuje z kłaczkami koagulantu.

Głównymi zaletami węgla pylistych są: duża efektywność oczyszczania, możliwość łatwej zmiany wielkości dawki węgla odpowiednio do składu ścieków oraz niskie koszty inwestycyjne. Do zasadniczych wad należy zaliczyć brak możliwości regeneracji zużytego węgla, wysokie koszty węgla, uciążliwą eksploatację oraz trudności z całkowitym usuwaniem najdrobniejszych cząstek węgla ze ścieków. Ze względu na wspomniane wady węgiel w postaci pylistej nie znalazł dotychczas szerszego zastosowania w technologii wysokoefektywnego oczyszczania ścieków. Może on służyć do oczyszczania wstępnego lub jest stosowany okresowo w czasie szczytowych obciążeń w celu zabezpieczenia filtrów przed nagłym wzrostem ilości zanieczyszczeń.

Węgiel ziarnisty nie ma wymienionych wad węgla pylistego. Przy ciągłym stosowaniu jest wielokrotnie tańszy i przypuszczać należy, że ta postać węgla znajdzie zastosowanie jako adsorbent w przyszłych technologiach wysokoefektywnego oczyszczania ścieków i odnowy wody.

Bardzo istotną sprawą jest dobór optymalnego uziarnienia węgla do filtrów sorpcyjnych; im mniejsze jest uziarnienie, tym większa jest powierzchnia chłonna, a więc mniejsza wysokość złoża, lecz równocześnie zwiększa się szybkość zatykania złoża i zużycie wody do płukania. Jako optymalny zakres dla filtrów sorpcyjnych należy przyjąć uziarnienie węgla od 0,6 do 2,4 mm oraz współczynnik nierówności złoża 1,5–1,8. Istotny jest również kształt ziaren, gdyż węgle formowane dają mniejsze opory filtracji. Z uwagi na uziarnienie najbardziej przydatnymi z polskich węgla są następujące gatunki: AG, WD i CWZ. Stwierdzono, że gęstość nasypowa ma związek z wytrzymałością mechaniczną ziaren węgla. Im mniejsza jest gęstość nasypowa, tym mniejsza jest również trwałość ziaren węgla i straty podczas regeneracji są większe. Przyjmuje się, że dla węgla o gęstości nasypowej poniżej 350 g/dm³ regeneracja jest nieopłacalna. Węgłe z surowców roślinnych i torfu nie nadają się do regeneracji z uwagi na duże straty sorbentów w tym procesie.

W projektowaniu kolumn zawierających ziarnisty węgiel aktywny należy zwrócić uwagę na zapewnienie odpowiednio długiego czasu kontaktu ścieków z węglem. Wielkość projektowa tego parametru powinna co najmniej dwukrotnie przekraczać wyznaczony doświadczalnie minimalny czas kontaktu, który zależy głównie od podatności substancji usuwanych na adsorpcję oraz od struktury węgla. Przyjmowany przy projektowaniu czas kontaktu odniesiony jest do tzw. „pustego” złoża. Wysokość złoża projektuje się w zakresie

od 3 do 10 m w kolumnach jedno-, dwu- i trzystopniowych. Wielkość obciążenia hydraulicznego zależy od sposobu pracy złoża. Przy przepływie ścieków do góry przez złoże zwarte obciążenie hydrauliczne jest mniejsze od $15 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, a dla złoża ekspandowanego – większe niż $15 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ [155].

Decyzja wyboru rodzaju węgla aktywnego powinna być poprzedzona badaniami w warunkach statycznych i dynamicznych, które dadzą podstawę do określenia dawki węgla i wyboru optymalnego gatunku węgla [134, 135].

7.1. Charakterystyka testowanych węgli aktywnych

Do badań wytypowano 5 gatunków węgla aktywnego wyprodukowanych przez Gryfskand Sp. z o.o. Zakład Produkcji Węgla Aktywnych do Oczyszczania Wody z Hajnówki. Są to węgle formowane w postaci cylindrów i granul wyprodukowane na bazie węgla kamiennego. Węgłe te są stosowane w procesach adsorpcji z roztworów ciekłych i mogą być poddawane wielokrotnej regeneracji.

Dla próbek wyznaczonych węgli aktywnych wykonano pomiary densymetryczne (wyznaczanie gęstości rzeczywistej przy użyciu piknometru helowego firmy MicroMetrics i gęstości pozornej przy użyciu piknometru rtęciowego) oraz izoterm adsorpcji par azotu w temperaturze ciekłego azotu, przy użyciu aparatury Sorptomatic 1900. Dzięki uzyskanym danym obliczono całkowitą objętość porów i porowatość wewnętrzną próbek, ich powierzchnie właściwe (metodą BET) oraz objętości mikro-, mezo- i makroporów. W tabeli 7.1 przedstawiono standardowe wskaźniki węgli aktywnych oraz parametry opisujące ich strukturę porowatą.

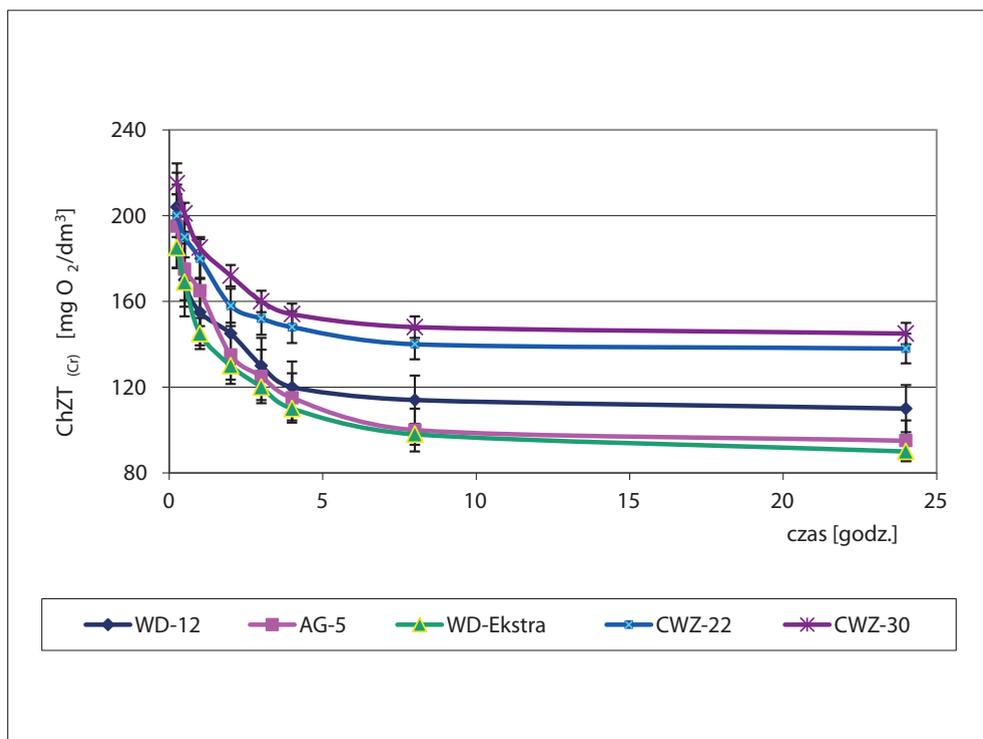
7.2. Badania węgli aktywnych w warunkach statycznych

Do oceny zawartości organicznych zanieczyszczeń w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I i nr IV) po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczaniu biologicznym z zastosowaniem biopreparatu na bazie mikroorganizmów autochtonicznych poddawanych procesowi adsorpcji na węglach aktywnych w warunkach statycznych przyjęto oznaczenia $\text{ChZT}_{(\text{C}_T)}$ (chemiczne zapotrzebowanie tlenu), które jest miernikiem poziomu substancji organicznych. Zadaniem badań w warunkach

statycznych było wyznaczenie izoterm adsorpcji substancji organicznych. Badania te prowadzono w dwóch etapach: w pierwszym etapie wyznaczono czas ustalenia się równowagi adsorpcyjnej, a w drugim wyznaczono krzywe równowagi przy $T = \text{const}$.

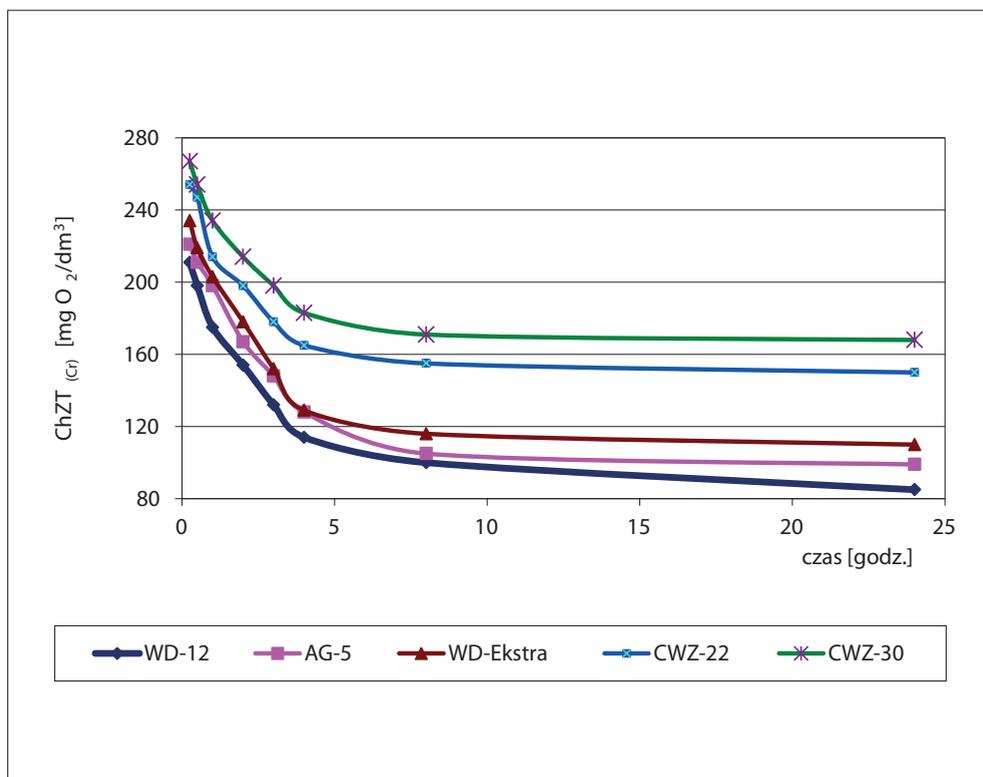
Tabela 7.1. Ogólna charakterystyka badań adsorbentów oraz parametrów opisujących ich strukturę porowatą

Parametr	Jednostka	AG-5	WD-12	WD-Ekstra	CWZ-22	CWZ-30
Masa nasypowa	[g/cm ³]	410	456	454	561	515
Zawartość popiołu	[%]	18,6	22,2	18,8	10,3	11,8
Liczba jodowa	[mg/g]	931	874	900	400	616
Liczba metylowa	[cm ³]	33	26	26	5	11
Liczba miligranowa	[mg]	360	520	370	< 800	< 800
Gęstość helowa	[g/cm ³]	2,174	2,175	2,181	2,128	1,884
Gęstość rtęciowa	[g/cm ³]	0,656	0,664	0,691	0,877	0,616
Całkowita objętość porów	[cm ³ /g]	1,041	1,046	0,988	0,670	56,7
Porowatość	[%]	69,4	69,5	68,3	58,3	61,8
Powierzchnia właściwa SBET	[m ² /g]	968	820	837	582	618
Objętość mikroporów	[cm ³ /g]	0,369	0,312	0,318	0,241	0,244
Objętość mezoporów	[cm ³ /g]	0,135	0,152	0,144	0,102	0,142
Objętość makroporów	[cm ³ /g]	0,537	0,581	0,525	0,327	0,309



Rys. 7.1. Określenie czasu ustalenia się równowagi adsorpcyjnej dla cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) doczyszczanej biologicznie

Próbki cieczy pozabiegowej różniły się zawartością zanieczyszczeń organicznych wyrażoną wskaźnikiem $ChZT_{(Cr)}$ (próbka nr I – $215 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; próbka nr IV – $275 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$). Próbki cieczy o określonych parametrach wyjściowych i o objętości 1 l wlewano do butelek z doszlifowanym korkiem. Następnie dodawano jednakowe naważki węgla aktywnych i przez okres 1 godz. mieszano na wytrząsarce z jednakową częstotliwością drgań. Każdą serię próbek po wymieszaniu umieszczano w termostacie w temperaturze 20°C i w różnym czasie pobierano próbki do analizy, a mianowicie po 1/4, 1/2, 1, 2, 4, 8, 16 i 24 godzinach. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że dla wszystkich gatunków węgla aktywnych szybkość procesu adsorpcji była największa w ciągu pierwszych czterech godzin, a po upływie szesnastu godzin nie obserwowano już różnic spowodowanych sorpcją w stężeniu zanieczyszczeń organicznych w cieczy.



Rys. 7.2. Określenie czasu ustalenia się równowagi adsorpcyjnej dla cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) doczyszczanej biologicznie

W związku z tym do drugiego etapu badań, tj. do wyznaczania izoterm adsorpcji, przyjęto jako wystarczający i miarodajny czas kontaktu cieczy z węglem aktywnym równy 16 godzinom. Wyniki badań, które uzasadniają taką decyzję, zostały zilustrowane na wykresach (rys. 7.1–7.2).

Badania kontynuowano na taką samą skalę i w ten sam sposób, stosując w każdej serii różne dawki węgla aktywnego. Wszystkie te dawki mieściły się w zakresie od 0,2 do 30 g. W badaniach prowadzonych w celu wyznaczenia izoterm adsorpcji w warunkach statycznych uwzględniono następujące czynniki mające wpływ na efektywność procesu: gatunek węgla aktywnego, stężenie początkowe zanieczyszczeń organicznych w doczyszczanych cieczach pozabiegowych (miarą tego stężenia był wskaźnik $ChZT_{(cr)}$).

7.3. Omówienie wyników badań

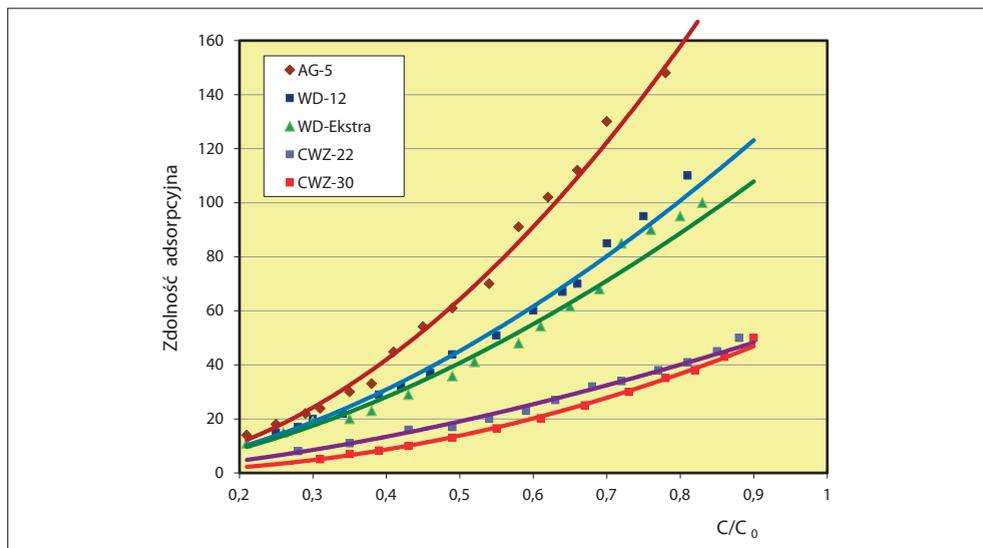
Stan równowagi adsorpcyjnej zazwyczaj charakteryzuje się, podając zależność pomiędzy stężeniem równowagowym a stopniem pokrycia węgla adsorbentem. Dla cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbki nr I i nr IV), będącej mieszaniną wieloskładnikową, przebieg funkcji opisujących stan równowagi adsorpcyjnej zależy od początkowego stężenia zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych w procesie adsorpcji. Aby uogólnić wyniki, stan równowagi adsorpcyjnej opisano więc za pomocą zależności pomiędzy względnym stężeniem równowagowym C/C_0 (na osi X) a zdolnością adsorpcyjną $a = (C-C_0)/m$ (na osi Y).

Do opisu procesu adsorpcji przyjęto funkcję $y = b x^a$, stanowiącą zmodyfikowaną postać izotermy Freundlicha. Wyliczone przy jej pomocy izotermy adsorpcji są najbardziej zbliżone do krzywych doświadczalnych. Zgodnie z przyjętymi oznaczeniami izotermy adsorpcji zanieczyszczeń organicznych przedstawiono w postaci funkcji $a = b (C/C_0)^w$. Izotermy adsorpcji dla wszystkich badanych układów zebrano w tabeli 7.2 i zilustrowano na rys. 7.3 i 7.4.

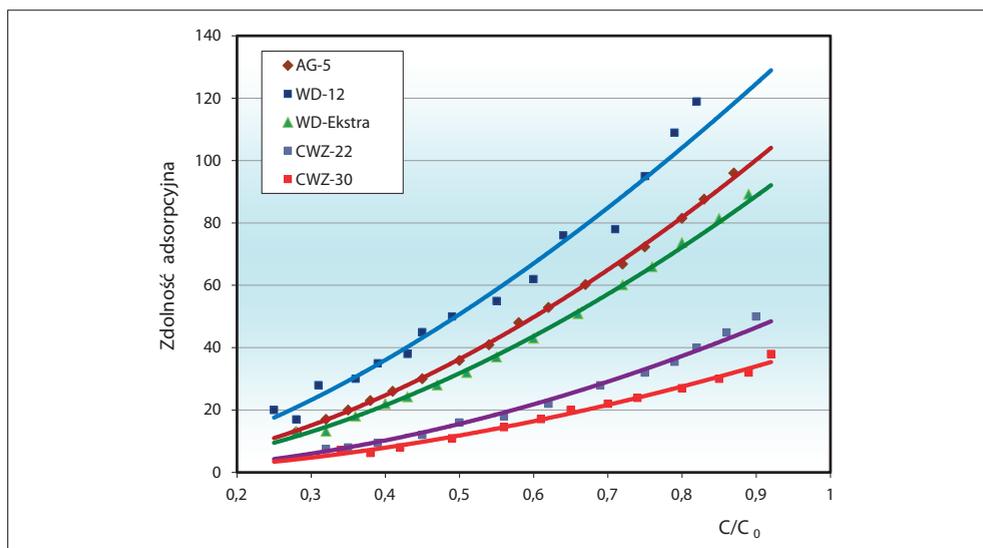
W przyjętym modelu izoterm adsorpcji zanieczyszczeń organicznych współczynnik „b” decyduje o wysokości krzywej, a więc o wielkości pokrycia węgla, natomiast współczynnik „w” – o kształcie krzywej. Jak widać na podstawie rys. 7.3–7.4 i porównania współczynników „b” (z tabeli 7.2.), pokrycie węgla związkami organicznymi jest wyższe dla cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbki nr I i nr IV), wstępnie oczyszczonej i doczyszczanej w procesie biologicznym, która charakteryzuje się niższym stopniem zanieczyszczenia w porównaniu z cieczą pozabiegową pochodzącą z końcowego etapu jej odbioru (próbka nr IV). Spowodowane jest to wyższym stopniem usunięcia w poprzednich procesach oczyszczania dużych cząsteczek koloidalnych, które mogą blokować mezopory, a nawet makropory, i utrudnić dostęp cząsteczek adsorbentu do mikroporów.

Dla cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczaniu biologicznym zdolność adsorpcyjna jest najwyższa dla węgla aktywnego AG-5 – przy stężeniu równowagowym $C/C_0 = 0,78$ wynosi 147,2 mg/g (rys. 7.3). Natomiast dla cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczaniu biologicznym najwyższą zdolność adsorpcyjną odnotowano dla węgla aktywnego WD-12 – przy stężeniu równowagowym $C/C_0 = 0,9$ wynosi ona 120,1 mg/g (rys. 7.4).

Węgiel WD-Ekstra w procesie adsorpcji zanieczyszczeń z cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbki nr I i nr IV) po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczaniu biologicznym osiągnął przy stężeniu równowagowym $C/C_0 = 0,8$ najwyższą zdolność adsorpcyjną na poziomie 77,5–89,2 mg/g.



Rys. 7.3. Izotermy adsorpcji zanieczyszczeń organicznych na różnych węglach aktywnych cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczaniu biologicznym



Rys. 7.4. Izotermy adsorpcji zanieczyszczeń organicznych na różnych węglach aktywnych cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczaniu biologicznym

Tabela 7.2. Zestawienie funkcji $a = b (C/C_0)^w$ opisujących izotermy adsorpcji zanieczyszczeń organicznych

Gatunek węgla	Ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczeniu biologicznym (próbka nr I)	Ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczeniu biologicznym (próbka nr IV)
AG-5	$a = 241,9 (C/C_0)^{1,913}$ $R^2 = 0,9913$	$a = 120,1 (C/C_0)^{1,768}$ $R^2 = 0,9845$
WD-12	$a = 147,5 (C/C_0)^{1,705}$ $R^2 = 0,9907$	$a = 139,1 (C/C_0)^{1,674}$ $R^2 = 0,9933$
WD-Ekstra	$a = 128,6 (C/C_0)^{1,659}$ $R^2 = 0,9836$	$a = 113,3 (C/C_0)^{1,925}$ $R^2 = 0,9933$
CWZ-22	$a = 58,5 (C/C_0)^{2,068}$ $R^2 = 0,9884$	$a = 69,2 (C/C_0)^{2,411}$ $R^2 = 0,9946$
CWZ-30	$a = 56 (C/C_0)^{2,140}$ $R^2 = 0,9914$	$a = 50,4 (C/C_0)^{2,358}$ $R^2 = 0,9777$

Węgłe CWZ-22 i CWZ-30, które posiadają znacznie mniejszą objętość porów (w tym również mikroporów) i mniejszą powierzchnię właściwą (583–618 cm²/g) niż omawiane powyżej węgle AG-5, WD-12 i WD-Ekstra, mają znacznie niższe zdolności adsorpcyjne, a efekt zwiększenia wielkości adsorpcji poprzez wprowadzenie procesu koagulacji jest najmniejszy. Można stwierdzić, że węgle aktywne o powierzchni właściwej poniżej 600 cm²/g posiadają zbyt małe własności sorpcyjne w stosunku do zanieczyszczeń organicznych w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczeniu biologicznym. Ich zastosowanie w procesie adsorpcji będzie nieekonomiczne.

Właściwa struktura porowata węgla aktywnych zapewnia dopasowanie cząsteczek adsorbentu do wielkości porów i jest decydującym czynnikiem przy adsorpcji zanieczyszczeń organicznych z badanych cieczy. Substancje organiczne w cieczy pozabiegowej wstępnie oczyszczonej ze względu na ich różnorodność i konkurencyjność w procesie adsorpcji są trudne do usunięcia. Świadczy o tym kształt izoterm, które są wklęsłe, co potwierdza współczynnik „w”, który jest większy od jedności.

Podstawę wyboru gatunku węgla aktywnego do adsorpcji zanieczyszczeń z cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbki nr I i nr IV) po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczaniu biologicznym stanowią izotermy adsorpcji i analiza struktury porowatej węgla aktywnych.

Do dalszych badań procesu adsorpcji (w warunkach dynamicznych) zanieczyszczeń z cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczaniu biologicznym wydaje się uzasadnione stosowanie węgla aktywnego AG-5, a dla cieczy (próbka nr IV) po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczaniu biologicznym – węgla aktywnego WD-12.

7.4. Badania w warunkach dynamicznych

Znajomość rozkładu stężeń adsorbentu w odpływie z kolumny węgla aktywnego ma istotne znaczenie dla poznania kinetyki procesu oraz jest podstawą do ustalenia optymalnych parametrów projektowych i eksploatacyjnych. Rozkład ten jest uzależniony od szybkości przepływu, początkowego stężenia adsorbentu, powierzchni stopnia kontaktu adsorbentu z roztworem oraz jest skorelowany z pojemnością adsorbentu, szybkością dyfuzji i rozmiarem cząstek adsorbentu.

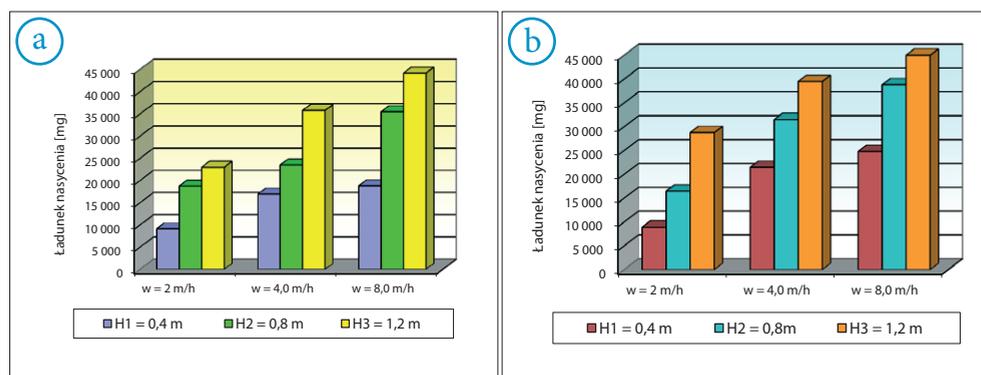
Badania nad usuwaniem substancji organicznych z cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) po wstępnych procesach oczyszczania i biologicznym doczyszczaniu w warunkach dynamicznych prowadzono, stosując węgiel aktywny AG-5 wytypowany w badaniach statycznych, zaś dla cieczy (próbka nr IV) zastosowano węgiel WD-12, zgodnie z wynikami badań w warunkach statycznych. Charakterystyki pracy kolumny złoża węglowego dokonano w oparciu o wyznaczone izopłany adsorpcji związków organicznych (krzywe przebiecia) $C/C_0 = f(t)$. Stwierdzono, że o stopniu wykorzystania pojemności sorpcyjnej złoża świadczą: wielkość ładunku nasycenia złoża adsorbentem (q) oraz średnie obciążenie złoża adsorbentem (q_{sr}).

W badaniach podjęto próbę ustalenia przebiegu zmian w szybkości adsorpcji oraz w stężeniu w roztworze, w zależności od miejsca w złożu, czasu jego pracy oraz szybkości przepływu ścieków o określonym składzie i gatunku.

Ładunek nasycenia (q) wyznaczono w oparciu o izopłany. Ładunek ten określa ilość substancji organicznych zatrzymanych przez złożo do punktu wyczerpania (do całkowitego wysycenia). Obliczone wartości ładunku nasycenia (q) w zależności od wysokości warstwy złoża węglowego (H) i prędkości przepływu ścieków (w) zilustrowano na rys. 7.5a i 7.5b.

Dla węgla aktywnego AG-5, który zastosowano do doczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczaniu biologicznym, przy wysokości warstwy węgla $H = 0,4\text{--}1,2$ m oraz prędkości przepływu ścieków $w = 2,0$ m/h, ładunek nasycenia (q) wahał się w granicach $q = 9148\text{--}22\,971$ mg, przy czasie pracy złoża $t_w = 35\text{--}115$ h. Natomiast przy prędkości przepływu cieczy $w = 4,0$ m/h ładunek nasycenia q wynosił $q = 16\,928\text{--}35\,785$ mg, przy czasie pracy złoża $t_w = 26\text{--}90$ h, zaś przy prędkości przepływu cieczy $w = 8,0$ m/h ładunek nasycenia (q) zawierał się w granicach $q = 18\,978\text{--}44\,158$ mg, co odpowiada czasowi pracy złoża $t_w = 19\text{--}80$ h (rys. 7.5a).

W przypadku węgla aktywnego WD-12, który zastosowano do doczyszczania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczaniu biologicznym, przy wysokości warstwy węgla $H = 0,4\text{--}1,2$ m oraz prędkości przepływu cieczy $w = 2,0$ m/h, ładunek nasycenia (q) wahał się w granicach $q = 8910\text{--}24\,782$ mg, przy czasie pracy złoża $t_w = 40\text{--}120$ h. Natomiast przy prędkości przepływu cieczy $w = 4,0$ m/h ładunek nasycenia (q) wynosił odpowiednio $q = 21\,487\text{--}39\,478$ mg, przy czasie pracy złoża $t_w = 30\text{--}95$ h, zaś przy prędkości przepływu cieczy $w = 8,0$ m/h ładunek nasycenia (q) zawierał się w granicach $q = 24\,783\text{--}54\,741$ mg, co odpowiada czasowi pracy złoża $t_w = 15\text{--}75$ h (rys. 7.5b).

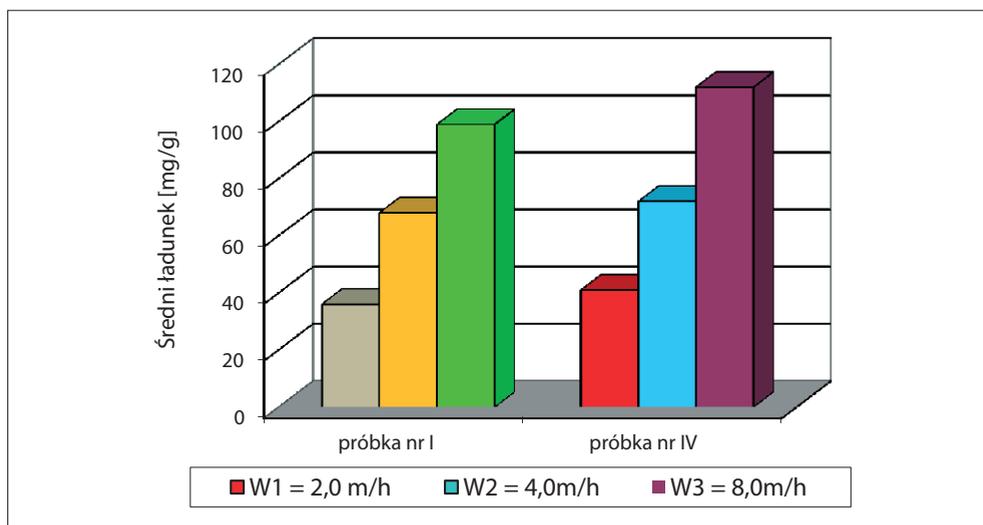


Rys. 7.5. Zależność zmian ładunku nasycenia od wysokości złoża: a) węgiel AG-5 – próbka nr I, b) węgiel WD-12 – próbka nr IV

Z przedstawionych danych wynika, że ładunek nasycenia (q) wzrasta wraz ze wzrostem wysokości złoża i prędkości przepływu cieczy przez złożo węglowe.

Otrzymane wyniki świadczą, że przy długich kontaktach cieczy pozabiegowej ze złożem sorbowane są większe cząsteczki adsorbentu, które blokują dostęp do miejsc aktywnych na powierzchni węgla aktywnego, na których mogłyby być zaadsorbowane cząsteczki o mniejszych rozmiarach. Zwiększenie prędkości przepływu wody skraca czas kontaktu, co powoduje, że większe cząsteczki nie blokują miejsc adsorpcji.

Dla głębszego scharakteryzowania pracy złoża węgla aktywnego wyznaczono także wartości ładunku średniego (q_{sr}). Ładunek średni określa masę substancji zaadsorbowanych przez 1g węgla w kolumnie adsorpcyjnej. Wzrost wysokości warstwy złoża przy określonym przepływie cieczy nie powoduje wzrostu ładunku średniego (q_{sr}), tylko w przypadku prędkości przepływu cieczy wynoszącej $w = 8,0$ m/h i wysokości $H = 0,4$ m występuje niepełne wykorzystanie pojemności sorpcyjnej złoża. Ładunek średni (q_{sr}) zwiększa się wraz ze wzrostem prędkości przepływu ścieków przy danej wysokości złoża (H). Zależność tę przedstawiono na rys. 7.6 dla złoża węgla aktywnego o wysokości $H = 1,2$ m.



Rys. 7.6. Zależność zmian ładunku średniego od prędkości przepływu przy wysokości złoża $H = 1,2$ m

Średnie obciążenie złoża węglowego AG-5 wzrastało wraz ze wzrostem prędkości przepływu cieczy (próbka nr I) i przybierało najwyższą wartość – 99 mg/g – przy prędkości przepływu $w = 8,0$ m/h, natomiast dla węgla WD-12 (próbka nr IV) wynosiło ono 112 mg/g.

Określenie wartości ładunku średniego pozwoliło na dokonanie oceny wpływu wysokości złoża i prędkości przepływu cieczy pozabiegowej na stopień pojemności sorpcyjnej złoża.

W oparciu o badania laboratoryjne w warunkach dynamicznych obliczono wartość wysokości strefy adsorpcyjnej (H_a), które pozwoliły na lepsze scharakteryzowanie procesów sorpcyjnych zachodzących na węglach aktywnych AG-5 i WD-12.

Wysokość strefy adsorpcyjnej obliczona wg wzoru Michaelisa [156] ma podstawowe znaczenie przy projektowaniu kolumn adsorpcyjnych i dlatego istotne jest odpowiednie jej ustalenie poprzez dobór optymalnych warunków procesu. Wyznaczona na podstawie badań laboratoryjnych wysokość strefy adsorpcyjnej może być odniesiona do warunków przemysłowych przy założeniu, że zostaną zachowane te same parametry pracy złoża adsorpcyjnego (prędkość przepływu cieczy, adsorbent, skład cieczy, wymagania w zakresie zmienności stężeń adsorbentu). Intensywna wymiana masy pomiędzy adsorbentem a adsorbentem zachodzi tylko w pewnej części złoża, określonej jako strefa adsorpcyjna. Strefa ta porusza się ze stałą prędkością (u) wzdłuż złoża w kierunku przepływu. Projektowanie kolumn sorpcyjnych opiera się na znajomości dwóch najważniejszych parametrów, a mianowicie: wysokości strefy adsorpcyjnej (H_a) i szybkości jej poruszania się w dół kolumny. Wysokość warstwy złoża musi być większa od wysokości strefy adsorpcyjnej, aby mogła się w pełni uformować.

Chcąc scharakteryzować profil stężeń, który jest wydłużony w sposób właściwy dla rozmytego czoła sorpcji występującego podczas procesu adsorpcji opisanej izotermą o wklęsłym przebiegu, obliczono współczynnik podziału (R) i prędkość migracji profilu stężeń (u). Przyjęto, że występuje stały wzorzec profilu stężeń, którego środek ciężkości porusza się wzdłuż kolumny z prędkością u . Prędkość poruszania się czoła sorpcji (u) rosła wraz ze wzrostem szybkości przepływu oczyszczanej wody. Współczynnik podziału (R) przybierał wartości dużo mniejsze od jedności, co świadczy o dogodnej równowadze adsorpcyjnej występującej w złożu. Wartość jego malała wraz ze wzrostem prędkości ścieków (w), co świadczy o lepszym wykorzystaniu zdolności sorpcyjnych złoża węglowego przy większych prędkościach przepływu oczyszczanej cieczy.

Wysokość strefy adsorpcyjnej wyznaczono ze wzoru Michaelisa. Jest ona uzależniona od wysokości warstwy złoża, czasu przebiecia i wyczerpania złoża w kolumnie adsorpcyjnej oraz od współczynnika nasycenia złoża f . Współczynnik f określono zgodnie ze wzorem metodą graficznego całkowania w granicach od punktu przebiecia do punktu wyczerpania złoża.

Z obliczonych wartości strefy adsorpcyjnej (H_a) wynika, że wzrasta ona ze wzrostem prędkości przepływu cieczy (w). Przy wysokości warstwy złoża $H = 0,4$ m wysokość warstwy adsorpcyjnej (H_a) jest tylko nieznacznie mniejsza od wysokości złoża i występuje tutaj niepełne wykorzystanie pojemności sorpcyjnej węgla aktywnego.

Tabela 7.3. Wyniki obliczeń wysokości strefy adsorpcyjnej dla węgla AG-5 i WD-12

Wysokość warstwy złoża H [m]	Ha (wysokość strefy adsorpcyjnej) [m]		
	W = 2,0 m/h	W = 4,0 m/h	W = 8,0 m/h
Węgiel aktywny AG-5			
0,4	0,33	0,34	0,35
0,8	0,62	0,64	0,66
1,2	0,91	0,93	1,06
Węgiel aktywny WD-12			
0,4	0,37	0,36	0,37
0,8	0,65	0,71	0,77
1,2	0,99	0,98	1,10

Najkorzystniejsze warunki pracy złoża adsorpcyjnego występują przy $H = 1,2$ m, gdzie stosunek H/H_a wynosi 1,2, gdyż zawiera się on w zakresie wartości H/H_a , przy której według Lukchisa uzyskuje się optymalne wykorzystanie zdolności adsorpcyjnej złoża węglowego [135].

Adsorpcja z roztworu wieloskładnikowego, jakim są oczyszczane cieczy pozabiegowe po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A), zachodzi w sposób złożony i każda substancja znajdująca się w roztworze może mieć wpływ na adsorpcję drugiej. O złożoności adsorpcji świadczy fakt, że największa zdolność sorpcyjna złoża węglowego występuje przy największej szybkości przepływu oczyszczanej cieczy.

Można przypuszczać, że oczyszczana ciecz pozabiegowa zawiera jeszcze cząsteczki, które mogą blokować miejsca na powierzchni węgla aktywnego, na których mogłyby być zaadsorbowane mniejsze cząsteczki. Zwiększenie prędkości przepływu cieczy powoduje, że cząsteczki nie ulegają sorpcji – świadczy o tym nieznaczny wzrost stężenia w odpływie oczyszczanej cieczy pozabiegowej z węglem aktywnym, który może powodować wzrost wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami różnych adsorbatów (nasila się wówczas zjawisko wypierania jednych substancji przez drugie z powierzchni adsorbenta).

7.5. Podsumowanie

Wyniki badań cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbki nr I i Nr IV) poddanej wstępnym procesom oczyszczania (koagulacja połączona z flokulacją i filtracją) oraz biologicznemu doczyszczaniu z zastosowaniem biopreparatu na bazie bakterii autochtonicznych i sorpcji na węglach aktywnych w celu usunięcia resztkowych zanieczyszczeń:

- AG-5 – cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I)
- WD-12 – cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV)

zestawiono w tabelach 7.4 i 7.5.

Przeprowadzona sorpcja na węglach aktywnych AG-5 i WD-12 cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) po wstępnym oczyszczaniu i doczyszczaniu biologicznym przyczyniła się do obniżenia zanieczyszczeń w granicach:

	Próbka nr I	Próbka nr IV
ChZT _(Cr)	80,9%	83,6%
BZT ₅	71,2%	67,0%
OWO	58,7%	63,3%
TPH	82,7%	86,5%
SPCz	62,5%	69,1%
metale ciężkie	58,3–88,1%	45,4–89,1%

W celu powtórnego wykorzystania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) proponuje się w dalszym etapie oczyszczania przeprowadzić jej odsalanie z wykorzystaniem metod elektrodializy (ED) – próbka nr I o niższym zasoleniu (zawartość chlorków na poziomie 10 458 mg/dm³) – oraz technik membranowych (RO) – próbka nr IV o wyższym zasoleniu (zawartość chlorków na poziomie 39 881 mg/dm³).

Tabela 7.4. Analiza chemiczna cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) po wstępnych procesach oczyszczania, doczyszczeniu biologicznym i sorpcji na węglu aktywnym AG-5

Oznaczenie	Jednostka	Ciecz pozabiegowa po wstępnym oczyszczaniu	Ciecz pozabiegowa po doczyszczeniu biologicznym i filtracji	Ciecz pozabiegowa po sorpcji na węglu aktywnym AG-5
pH		6,5±0,2	6,9±0,2	7,0±0,2
Gęstość (20°C)	[g/cm ³]	1,016±0,001	1,016±0,001	1,016±0,001
Sucha pozostałość	[mg/dm ³]	32 781±2 247	32 987±2 278	32 981±2,249
Pozostałość po prażeniu	[mg/dm ³]	28 751±1 987	28 743±1 912	28 647±1 984
Zawiesiny ogólne	[mg/dm ³]	35±1,5	21±0,4	20±0,4
ChZT _(Cr)	[mg O ₂ /dm ³]	780±35	215±11	41±2,4
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	280±18	80±5,8	23±1,9
OWO	[mg/dm ³]	152±14	46±3,7	19±0,8
TPH	[mg/dm ³]	69±3,1	22,1±1,8	3,8±0,5
BTEX	[mg/dm ³]	1,01±0,15	0,37±0,02	0,015±0,001
WWA	[µg/dm ³]	0,01±0,001	0,01±0,0 1	n.s.
SPCz anionowe	[mg/dm ³]	6,5±0,5	2,4±0,2	0,9±0,06
SPCz niejonowe	[mg/dm ³]	0,9±0,08	0,3±0,02	n.s.
Zawartość chlorków Cl ⁻	[mg/dm ³]	10 458±981	10 458±957	10 452±924
Zawartość siarczanów SO ₄ ²⁻	[mg/dm ³]	94±5,1	95±5,0	95±5,1
Zawartość węglanów CO ₃ ²⁻	[mg/dm ³]	n.s.	n.s.	n.s.
Zawartość wodorowęglanów HCO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	567±35	547±31	541±30
Zawartość azotanów NO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	0,38±0,04	0,39±0,03	0,98±0,09
Zawartość jonu amonowego NH ₄ ⁺	[mg/dm ³]	0,32±0,03	0,74±0,05	0,65±0,04

Oznaczenie	Jednostka	Ciecz pozabiegowa po wstępnym oczyszczeniu	Ciecz pozabiegowa po doczyszczeniu biologicznym i filtracji	Ciecz pozabiegowa po sorpcji na węglu aktywnym AG-5
Zawartość fosforanów PO_4^{3-}	[mg/dm ³]	0,87±0,07	0,98±0,06	0,85±0,05
Zawartość sodu Na^+	[mg/dm ³]	4029±325	4031±314	4030±301
Zawartość potasu K^+	[mg/dm ³]	2458±187	2451±180	2451±182
Zawartość wapnia Ca^{2+}	[mg/dm ³]	889±38	881±38	882±37
Zawartość magnezu Mg^{2+}	[mg/dm ³]	154±12	156±13	155±14
Zawartość żelaza ogólnego Fe_{og}	[mg/dm ³]	2,845±0,21	2,412±0,18	0,815±0,05
Zawartość manganu Mn^{2+}	[mg/dm ³]	1,513±0,11	1,437±0,12	0,141±0,11
Zawartość miedzi Cu	[mg/dm ³]	0,022±0,006	0,021±0,006	0,005±0,001
Zawartość ołowiu Pb	[mg/dm ³]	0,035±0,007	0,033±0,007	0,002±0,001
Zawartość cynku Zn	[mg/dm ³]	0,025±0,005	0,024±0,005	0,005±0,001
Zawartość cyny Sn	[mg/dm ³]	0,011±0,001	0,011±0,001	0,003±0,001
Zawartość chromu Cr	[mg/dm ³]	0,012±0,003	0,012±0,003	0,005±0,001
Zawartość niklu Ni	[mg/dm ³]	0,008±0,002	0,008±0,002	0,002±0,001
Zawartość kobaltu Co	[mg/dm ³]	0,021±0,006	0,021±0,006	0,004±0,001
Zawartość kadmu Cd	[mg/dm ³]	0,009±0,002	0,009±0,002	0,002±0,001
Zawartość arsenu As	[mg/dm ³]	0,003±0,001	0,003±0,001	0,002±0,001
Zawartość stontu Sr	[mg/dm ³]	0,910±0,074	0,908±0,068	0,097±0,007
Zawartość baru Ba	[mg/dm ³]	0,451±0,051	0,450±0,045	0,064±0,004
Zawartość krzemu Si	[mg/dm ³]	8,145±0,787	6,915±0,587	3,425±0,258
Zawartość glinu Al	[mg/dm ³]	0,510±0,051	0,511±0,049	0,150±0,011

Tabela 7.5. Analiza chemiczna cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) po wstępnych procesach oczyszczania, doczyszczaniu biologicznym i sorpcji na węglu aktywnym WD-12

Oznaczenie	Jednostka	Ciecz pozabiegowa po wstępnym oczyszczaniu	Ciecz pozabiegowa po doczyszczaniu biologicznymi i filtracji	Ciecz pozabiegowa po sorpcji na węglu aktywnym WD-12
pH		6,3±0,2	7,15±0,3	7,25±0,3
Gęstość (20°C)	[g/cm ³]	1,050±0,001	1,050±0,001	1,050±0,001
Sucha pozostałość	[mg/dm ³]	76 516±6 575	76 512±6 547	76 501±6 478
Pozostałość po prażeniu	[mg/dm ³]	67 516±4 587	67 515±4 458	67 054±4 489
Zawiesiny ogólne	[mg/dm ³]	29±1,2	18±0,9	19±0,9
ChZT _(Cr)	[mg O ₂ /dm ³]	950±58	275±18	45±3,1
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	320±25	85±6,1	28±1,5
OWO	[mg/dm ³]	300±21	66±4,9	24±1,2
TPH	[mg/dm ³]	130±7,2	31,3±2,8	4,2±0,31
BTEX	[mg/dm ³]	1,60±0,25	0,57±0,04	0,034±0,002
WWA	[µg/dm ³]	0,01±0,001	0,01±0,001	n.s.
SPCz anionowe	[mg/dm ³]	8,9±0,6	3,4±0,21	1,05±0,09
SPCz niejonowe	[mg/dm ³]	0,3±0,03	0,11±0,009	n.s.
Zawartość chlorków Cl ⁻	[mg/dm ³]	39 881±2 144	39 881±2 014	39 881±2 105
Zawartość siarczanów SO ₄ ²⁻	[mg/dm ³]	149±10	151±11	150±11
Zawartość węglanów CO ₃ ²⁻	[mg/dm ³]	n.s.	n.s.	n.s.
Zawartość wodorowęglanów HCO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	394±21	384±20	383±19
Zawartość azotanów NO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	0,39±0,03	0,48±0,04	0,35±0,05
Zawartość jonu amonowego NH ₄ ⁺	[mg/dm ³]	0,45±0,04	0,65±0,05	0,55±0,05

Oznaczenie	Jednostka	Ciecz pozabiegowa po wstępnym oczyszczaniu	Ciecz pozabiegowa po doczyszczeniu biologicznymi i filtracji	Ciecz pozabiegowa po sorpcji na węglu aktywnym WD-12
Zawartość fosforanów PO_4^{3-}	[mg/dm ³]	0,64±0,06	0,87±0,07	0,80±0,07
Zawartość sodu Na^+	[mg/dm ³]	17 650±1 478	17 650±1 478	17 651±1 458
Zawartość potasu K^+	[mg/dm ³]	5089±358	5089±387	5084±374
Zawartość wapnia Ca^{2+}	[mg/dm ³]	4609±189	4609±187	4602±198
Zawartość magnezu Mg^{2+}	[mg/dm ³]	583±27	581±28	580±29
Zawartość żelaza ogólnego Fe_{og}	[mg/dm ³]	4,651±0,43	4,212±0,41	1,369±0,11
Zawartość manganu Mn^{2+}	[mg/dm ³]	2,142±0,19	1,945±0,15	0,225±0,008
Zawartość miedzi Cu	[mg/dm ³]	0,069±0,025	0,065±0,026	0,009±0,002
Zawartość ołowiu Pb	[mg/dm ³]	0,096±0,012	0,094±0,013	0,011±0,003
Zawartość cynku Zn	[mg/dm ³]	0,044±0,008	0,042±0,007	0,006±0,002
Zawartość cyny Sn	[mg/dm ³]	0,015±0,005	0,011±0,009	0,005±0,001
Zawartość chromu Cr	[mg/dm ³]	0,015±0,004	0,013±0,003	0,004±0,001
Zawartość niklu Ni	[mg/dm ³]	0,016±0,005	0,016±0,015	0,004±0,001
Zawartość kobaltu Co	[mg/dm ³]	0,049±0,007	0,048±0,006	0,005±0,001
Zawartość kadmu Cd	[mg/dm ³]	0,011±0,001	0,010±0,001	0,002±0,001
Zawartość arsenu As	[mg/dm ³]	0,002±0,001	0,002±0,001	0,002±0,001
Zawartość strontu Sr	[mg/dm ³]	2,012±0,247	1,981±0,157	0,139±0,010
Zawartość baru Ba	[mg/dm ³]	0,794±0,087	0,792±0,074	0,095±0,008
Zawartość krzemu Si	[mg/dm ³]	9,845±0,947	7,745±0,685	4,231±0,328
Zawartość glinu Al	[mg/dm ³]	0,900±0,078	0,842±0,067	0,341±0,023

8. Wykorzystanie technik elektrodialitycznych do odsalania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

Rosnące znaczenie procesu odsalania i coraz większa powszechność jego stosowania w różnych obszarach życia człowieka pociągają za sobą rozwój wielu efektywnych i ekonomicznych technik. Jedną z nich jest elektrodializa, którą cechują wysoka wydajność i skuteczność procesu, duża elastyczność i prostota eksploatacji oraz ogromny potencjał aplikacyjny – zwłaszcza w przypadku odsalania wód o zawartości ciał rozpuszczonych z przedziału 1–10 g/dm³ [157, 158].

Podstawowym problemem dotyczącym elektrodialitycznego odsalania jest tzw. *scaling*, czyli wytrącanie na powierzchni membran nieorganicznych osadów, związanych z obecnością w surowej wodzie soli nadających jej twardość – związków wapnia i magnezu. Aby zapobiec temu niekorzystnemu zjawisku, woda przed procesem odsalania poddawana jest wstępnemu przygotowaniu. Może to być zmiękczenie metodą wymiany jonowej bądź nanofiltracji lub dawkowanie do strumienia koncentratu odpowiednich środków chemicznych, które nie dopuszczają do wytrącania się trudno rozpuszczalnych soli. Możliwe jest również wykorzystanie procesu elektrodializy odwracalnej, która jednak wiąże się ze zmniejszeniem wydajności instalacji odsalania i nie zawsze pozwala uniknąć dawkowania substancji chemicznych (choć redukuje znacznie ich ilość) [51, 159–164].

8.1. Przebieg badań elektrodialitycznego odsalania

Proces elektrodializy prowadzono w module membranowym o łącznej powierzchni czynnej membran jednego znaku wynoszącej 0,089 m². Proces prowadzono przy stosunku

objętości roztworów 15 dm³ (diluent): 3 dm³ (koncentrat), co oznacza, że stopień odzysku wody był równy 85,1%. Jako roztwór elektrodowy wykorzystano roztwór NaNO₃ o stężeniu 10 mol/m³. Natężenie przepływu roztworów w module wynosiło 140 dm³/h (w przypadku diluentu i koncentratu) oraz 70 dm³/h (w przypadku roztworu elektrodowego).

Elektrodializie poddano ciecz pozabiegową po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) pobraną w początkowej fazie jej wypływu z odwiertu (pobór nr I). Charakteryzowała się ona niskim stopniem zasolenia na poziomie 10 458 mg/dm³, który w przypadku elektrodializy stanowi górny zakres efektywności prowadzenia tego procesu. Przed rozpoczęciem badań wodę z wypływu zwrotnego poddano procesowi wstępnego oczyszczenia (rozdział 5).

W tabeli 8.1 przedstawiono skład początkowy badanej cieczy.

Znaczna różnica składu jonowego może mieć istotny wpływ nie tylko na wartość granicznej gęstości prądu, ale również na przebieg i efekty elektrodialitycznego odsalania.

Proces elektrodializy zapewnił oczekiwany, wysoki stopień odsolenia (około 87%) badanej cieczy przy każdej z zastosowanych gęstości prądu (graniczna gęstość prądu na poziomie 50, 100, 150, 200 A/m²). Różny był natomiast czas potrzebny na uzyskanie porównywalnego stopnia odsolenia. Zależy on przede wszystkim od przyjętej gęstości prądu. Wraz z jej wzrostem rośnie szybkość przenoszenia jonów, co oznacza skrócenie czasu odsalania. Z drugiej strony, zwiększenie gęstości prądu oznacza zwiększenie zużycia energii w procesie.

Tabela 8.1. Procentowy skład jonowy cieczy poddanej procesowi elektrodializy

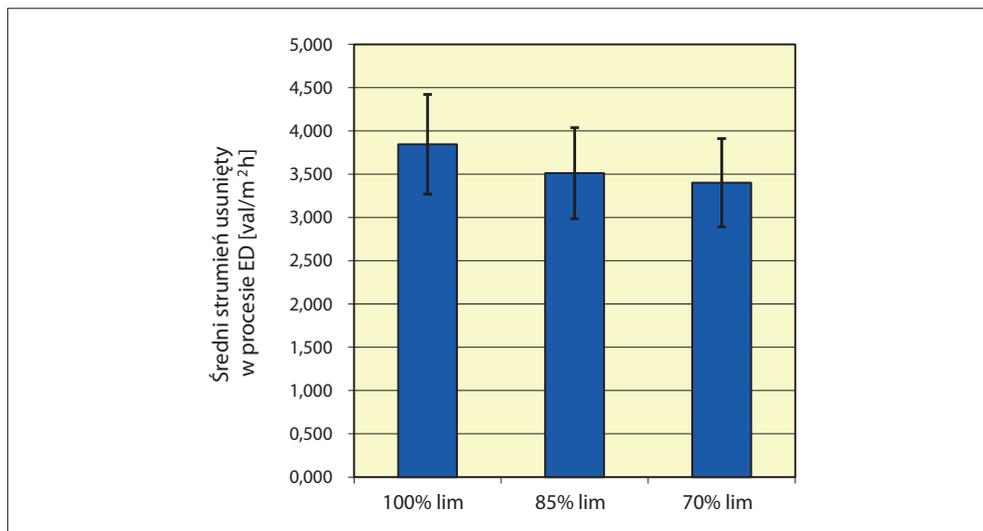
Jony	Roztwór surowy [% wag.]
Cl ⁻	56,08
Na ⁺	34,65
Ca ²⁺	4,75
Mg ²⁺	0,82
HCO ₃ ⁻	5,58
SO ₄ ²⁻	0,44

W tabeli 8.2 zestawiono najważniejsze wskaźniki charakteryzujące przebieg elektrodialitycznego odsalania oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I).

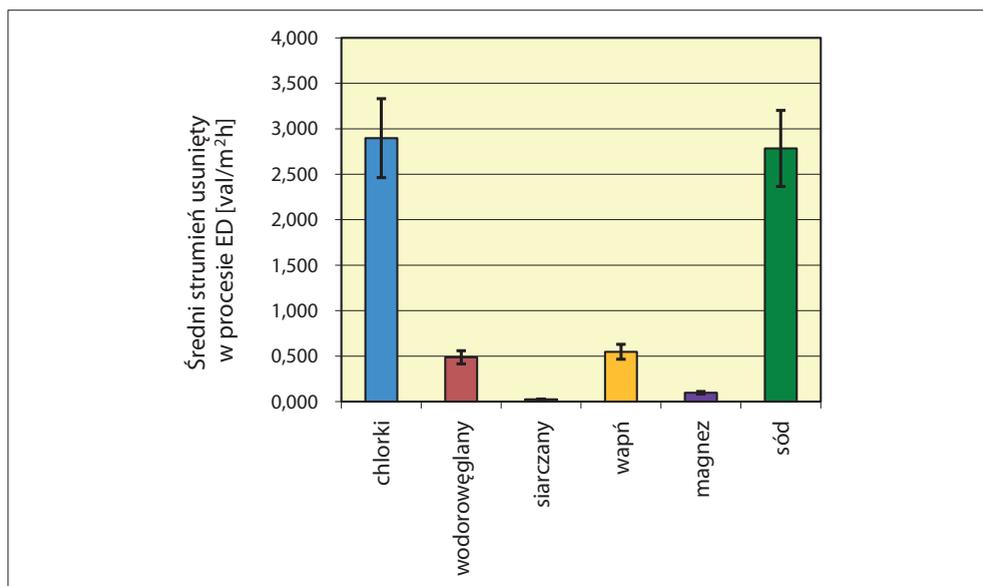
Tabela 8.2. Efekty procesu elektrodializy wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I)

Wskaźnik przebiegu procesu	70% gęstości granicznej	85% gęstości granicznej	70% gęstości granicznej
Czas t [h]	4	4	4
Średni strumień jonu J [val/ m ² h]	3,845	3,512	2,941
Procent usunięcia całkowitych substancji stałych R _{TDS} %	94	95	93
Wskaźnik zużycia energii w przeliczeniu na jednostkę objętości roztworu W _r [kWh/m ²]	9,87	11,25	13,69
Wskaźnik zużycia energii w przeliczeniu na jednostkę objętości soli W _s [kWh/m ²]	0,08	0,07	0,11

Na rys. 8.1 zebrano wartości średnich strumieni soli usuniętych w czasie elektrodialitycznego odsalania badanego roztworu, przy wszystkich wykorzystanych gęstościach prądu. Strumień soli usuwany z roztworu mieści się w przedziale 3,845–2,941 val/m²·h. Przy zwiększeniu gęstości prądu z 70% do 100% wartości granicznej średnia wartość strumienia dla roztworu uległa wzrostowi o 11%. Jako optymalną gęstość prądu w czasie elektrodializy przyjęto 85% lim (granicznej gęstości prądu). Na rys. 8.2 przedstawiono wartości średnich strumieni poszczególnych jonów w czasie elektrodializy (dla gęstości stanowiącej 85%). Najwyższe wartości średnich strumieni odpowiadają kationom Na⁺ oraz anionom Cl⁻, czyli usuwaniu soli NaCl. Sole te cechują się największą mobilnością i łatwością przenoszenia przez membranę w porównaniu z innymi obecnymi w roztworze, a ponadto są solami dominującymi w cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu, co dodatkowo wpływa na preferencyjność ich usuwania.



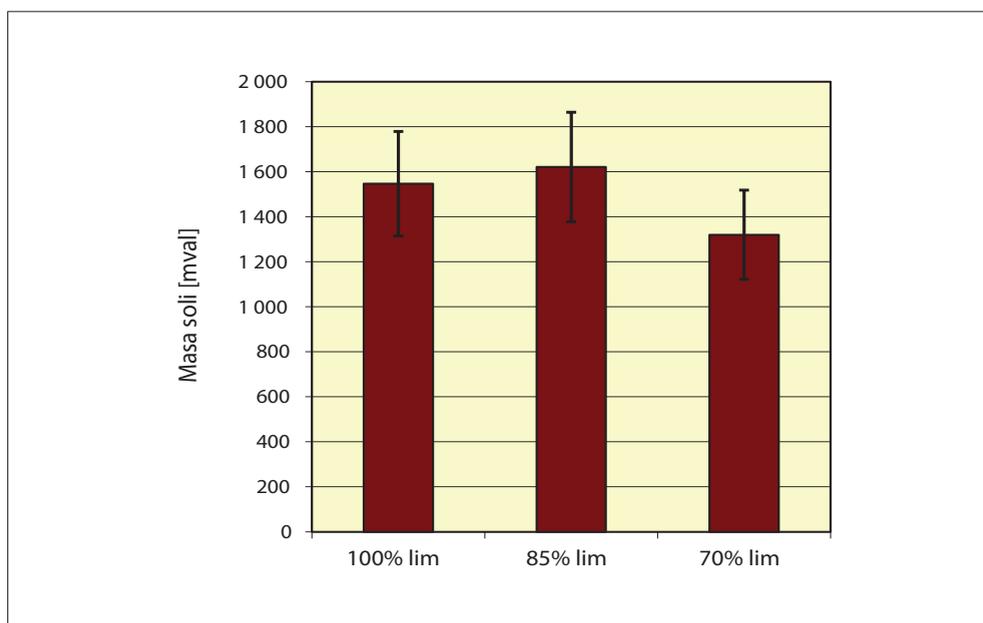
Rys. 8.1. Średni strumień soli usunięty w czasie elektrodializy wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I) przy różnych gęstościach prądu



Rys. 8.2. Średnie strumienie poszczególnych jonów usunięte w czasie elektrodializy przy gęstości prądu 85% lim

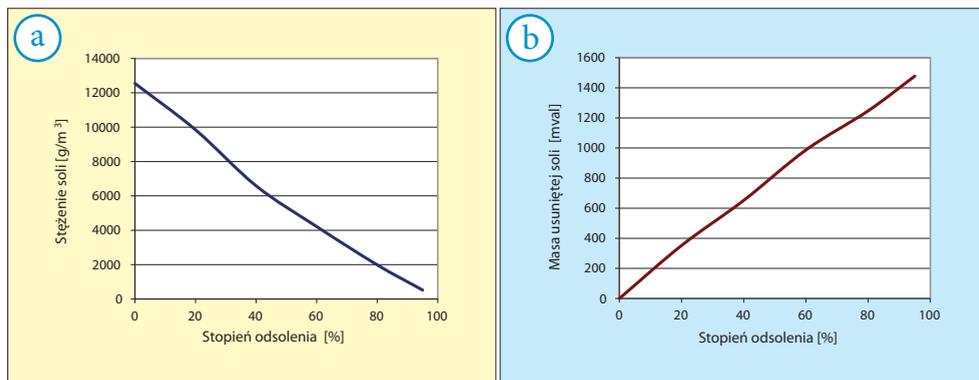
W drugiej kolejności usuwana jest sól $MgCl_2$, a następnie $CaCl_2$. Aniony SO_4^{2-} i HCO_3^- cechuje najniższy średni strumień w czasie elektrodializy. Obserwowana kolejność usuwania soli tłumaczy różnice w całkowitym średnim strumieniu soli usuwanym w czasie elektrodializy, jak też różnice w czasie trwania procesów.

Generalnie, wartość średniego strumienia soli, jak również średnich strumieni poszczególnych jonów, w czasie elektrodializy rośnie ze wzrostem wykorzystanej gęstości prądu. W przypadku cieczy pozabiegowej po zabiegu hydraulicznego szczelinowania odwiertu A najwyższe wartości były jednak obserwowane dla średniej gęstości, czyli tej odpowiadającej 85% gęstości granicznej.

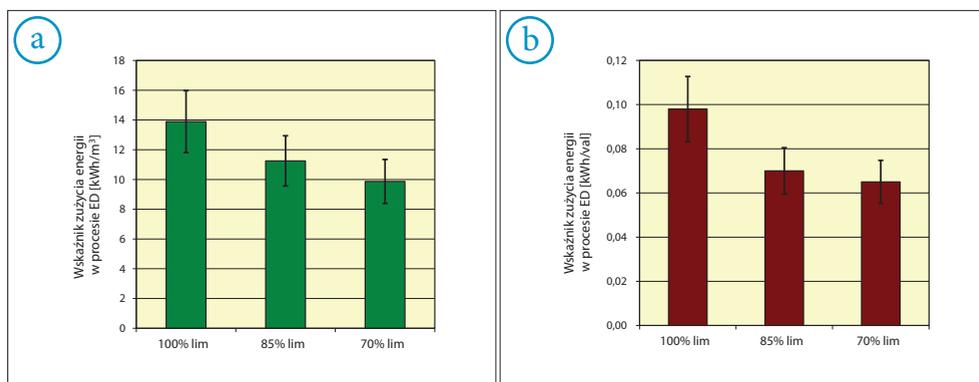


Rys. 8.3. Masa soli usunięta w czasie elektrodializy wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I)

Oprócz różnic w wielkościach strumieni obserwowano także różnicę w ilości soli usuniętej z badanej podczas odsalania wody (rys. 8.3). Największa ilość soli jest usuwana przy gęstości prądu odpowiadającej 85% gęstości granicznej. Równocześnie oznacza to inne końcowe stężenie soli w roztworze po procesie (rys. 8.4).



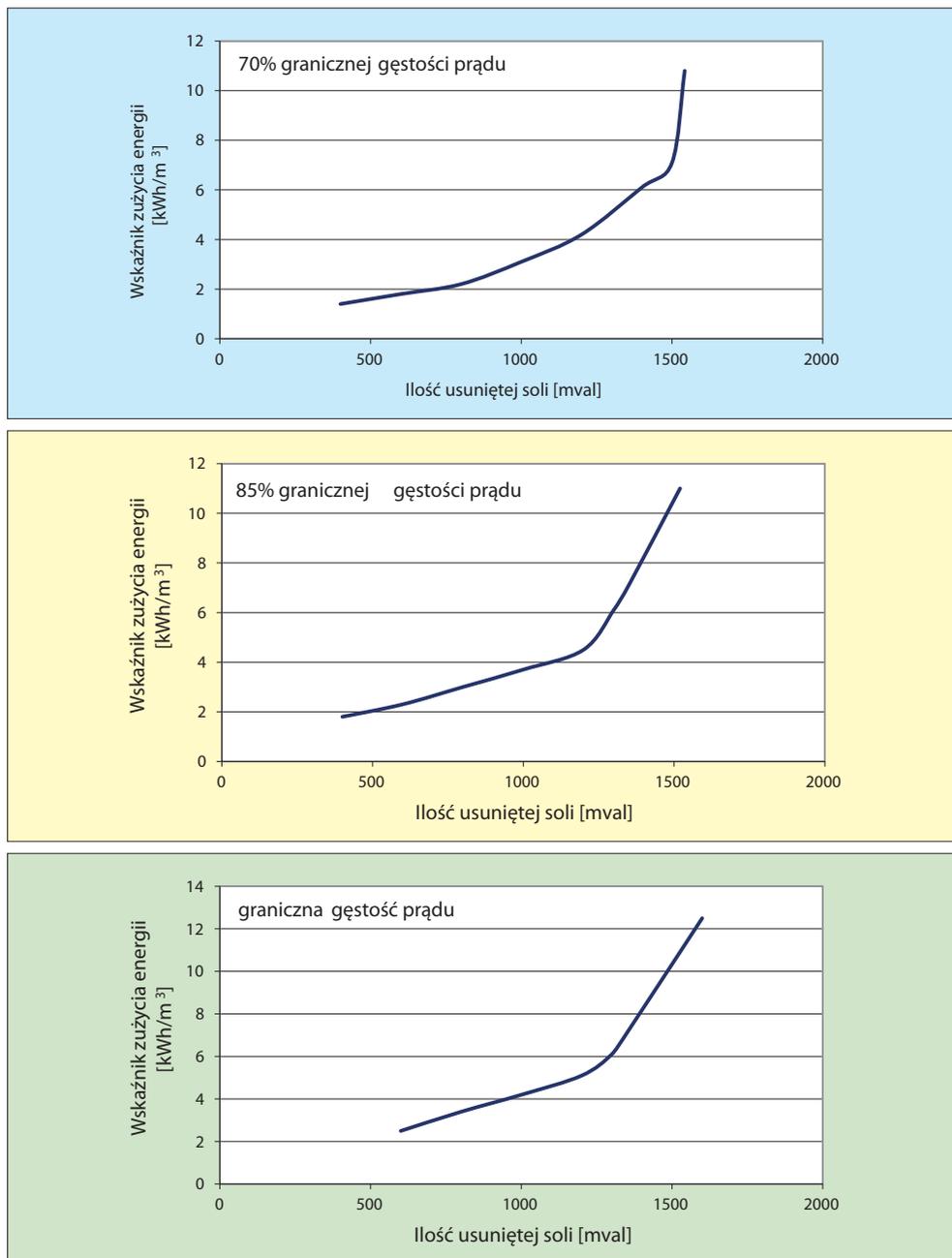
Rys. 8.4. Zależność między stopniem odsolenia roztworu a końcowym stężeniem soli lub masą usuniętej soli podczas ED przy 85% granicznej gęstości prądu



Rys. 8.5. Wskaźniki zużycia energii w procesie elektrodializy wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr I)

Istotnym parametrem procesowym opisującym elektrodializę jest wskaźnik zużycia energii, który można odnieść do jednostki objętości odsalanej cieczy lub do masy soli usuniętej w procesie (rys. 8.5).

Na rys. 8.6 przedstawiono wpływ gęstości prądu na wartość wskaźnika zużycia energii. Odniesienie wartości zużytej energii do ilości soli usuniętej w procesie ED pozwala dostrzec, że usunięcie takiej samej ilości soli w czasie elektrodializy wymaga wyższych nakładów energetycznych w przypadku roztworu surowego.



Rys. 8.6. Wskaźnik zużycia energii w odniesieniu do ilości soli usuniętej w procesie ED

Podczas usuwania niewielkich ilości soli z badanego roztworu najpierw usuwane są sole najłatwiej przenoszone przez membranę (NaCl , CaCl_2 czy MgCl_2). Dopiero po ich usunięciu (czyli przy głębokim odsalaniu) transportowane są pozostałe składniki roztworu. Uwidaczniają się wówczas różnice w zużyciu energii na transport soli w roztworach różniących się zawartością jonów mało mobilnych. Przy głębokim odsoleniu większe zużycie energii cechuje proces odsalania roztworu o relatywnie wysokiej zawartości wodorowęglanów i siarczanów. Ze wzrostem tego wskaźnika rosną koszty procesu, choć równocześnie rośnie wielkość strumienia soli usuwanego w procesie, a elektrodializa trwa krócej. Dążąc do kompromisu pomiędzy zużyciem energii, efektami odsalania i czasem trwania procesu, w przypadku badanego roztworu można uznać, iż najkorzystniej prowadzić proces przy gęstości prądu odpowiadającej 85% gęstości granicznej.

W przypadku wód o wysokim zasoleniu i podwyższonej zawartości wapnia i magnezu korzystniejszy jest taki skład roztworu, w którym dominującymi anionami są chlorki, występujące w połączeniu z sodem, wapniem czy magnezem, natomiast mniej korzystny – skład roztworu, w którym występują znaczne ilości anionów siarczanowych i wodorowęglanowych w połączeniu z wapniem i magnezem. W tym ostatnim przypadku najszybciej dochodzi do wyczerpania zasobu dostępnych nośników prądu przy powierzchni membrany, co jest wynikiem zbyt wolnego transportu jonów z fazy roztworu. W efekcie gęstość prądu najszybciej osiąga tu wartość graniczną.

Dążąc do kompromisu pomiędzy kosztami odsalania a jego optymalnymi efektami, uznano, że najkorzystniejsze rezultaty zapewnia gęstość prądu odpowiadająca 85% granicznej gęstości charakterystycznej dla danego roztworu. Dla takich parametrów pracy układu korzystniejszym wariantem odsalania jest poprzedzenie elektrodializy dializą Donnana z membraną AFN w celu wymiany anionów. Mimo że roztwór ten cechuje się wyższym zasoleniem początkowym niż roztwór surowy, posiada jednak korzystniejszy skład jonowy pozwalający na pracę układu przy wyższych gęstościach prądu. Skutkuje to wyższymi strumieniami soli i krótszym czasem procesu. Co więcej, zużycie energii na transport jonów w procesie elektrodializy jest na takim samym poziomie (w przeliczeniu na jednostkę usuwanej soli), jak w przypadku roztworu surowego.

9. Odsalanie wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowej odwiertu (A) z wykorzystaniem odwróconej osmozy (RO)

9.1. Wprowadzenie

Hydraulicznym szczelinowaniem nazywa się proces wtłaczania pod wysokim ciśnieniem cieczy do formacji łupkowej w celu rozluźnienia struktury skał pozwalającego na uwolnienie znajdującego się tam gazu. Do operacji hydraulicznego szczelinowania używa się przede wszystkim wody, zawierającej jednakże ok. 0,5% dodatków. Wśród tych dodatków znajdują się substancje chemiczne wpływające na zmiany parametrów fizyko-chemicznych cieczy, na lepszą penetrowalność tej cieczy oraz na skuteczniejsze niszczenie formacji skalnych, w których zawarte są złoża gazu łupkowego. Jednym z dodatków jest guar, związek z grupy gum, który odpowiada za stabilizację zawiesiny propantów i piasku w cieczy szczelinującej. Związek ten, z uwagi na swoje właściwości fizyko-chemiczne, jest potencjalnie najtrudniejszy do usunięcia z wody pozabiegowej. Wspomniane propanty to cząstki ciała stałego, w formie kulek lub innych brył, które dodaje się do cieczy szczelinującej w celu zapobieżenia zamykaniu szczelin w formacji łupkowej [165].

Ciecz pozabiegowa powracająca z odwiertu po hydraulicznym szczelinowaniu zawiera w swoim składzie, oprócz związków obecnych w niej wcześniej oraz dodanych w trakcie sporządzania płynu szczelinującego, rozpuszczone i zawieszony składniki pochodzące z formacji łupkowej. W szczególności są to: piasek oraz rozpuszczone sole (głównie chlorki)

i żelazo. Taką ciecz pozabiegową należy oczyścić przed jej ponownym wykorzystaniem lub zrzuceniem do wód powierzchniowych.

Głównym problemem do rozwiązania w trakcie przeprowadzania procesów opisanych w niniejszym rozdziale było usunięcie soli ze wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) zawierającej 39 881 mg Cl⁻/dm³. Dalsze rozważania dotyczą zatem procesu odsalania.

9.2. Opis matematyczny procesu odsalania

Przedstawiona poniżej analiza jest ogólnym modelem matematycznym opracowanym przez autorów [166] na potrzeby opisu działania instalacji odwróconej osmozy.

Większość procesów membranowych jest procesami nieustalonymi w czasie. Zmiennymi w czasie mogą być m.in.: temperatura i w konsekwencji lepkość filtrowanej cieczy, gęstość cieczy, stężenie składników w oczyszczonej cieczy, a także opór hydrauliczny, jaki stawia membrana. Do opisu procesów nieustalonych w czasie zastosowanie mają równania różniczkowe.

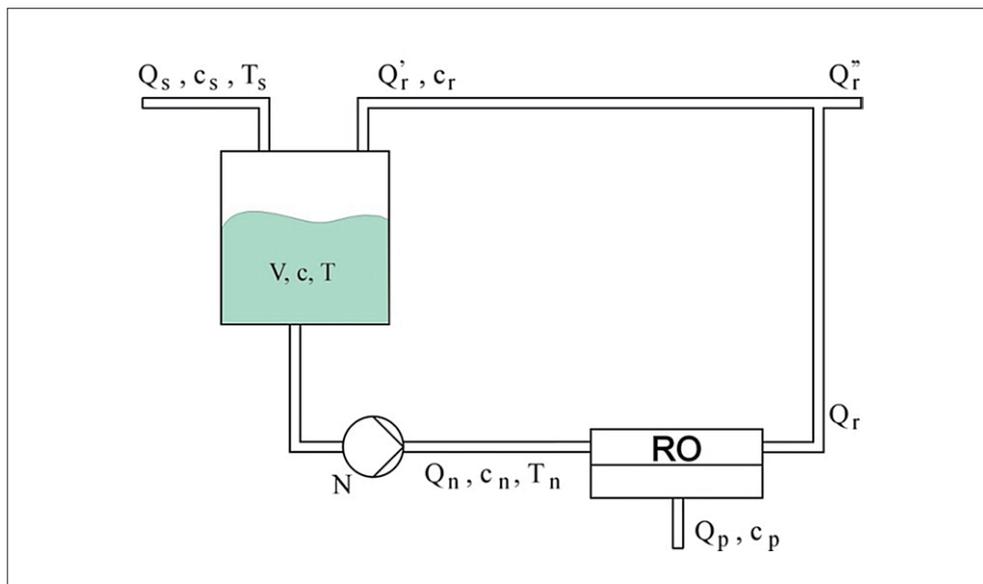
Siłą napędową procesu odwróconej osmozy jest różnica ciśnień panujących po obu stronach membrany. Różnica tych ciśnień musi jednak przekraczać wartość ciśnienia osmotycznego, które jest wprost proporcjonalne do stężenia filtrowanego roztworu i jego temperatury.

Ogólny schemat instalacji odwróconej osmozy przedstawia rys. 9.1. Na podstawie tego schematu przeprowadzone zostaną rozważania modelowe.

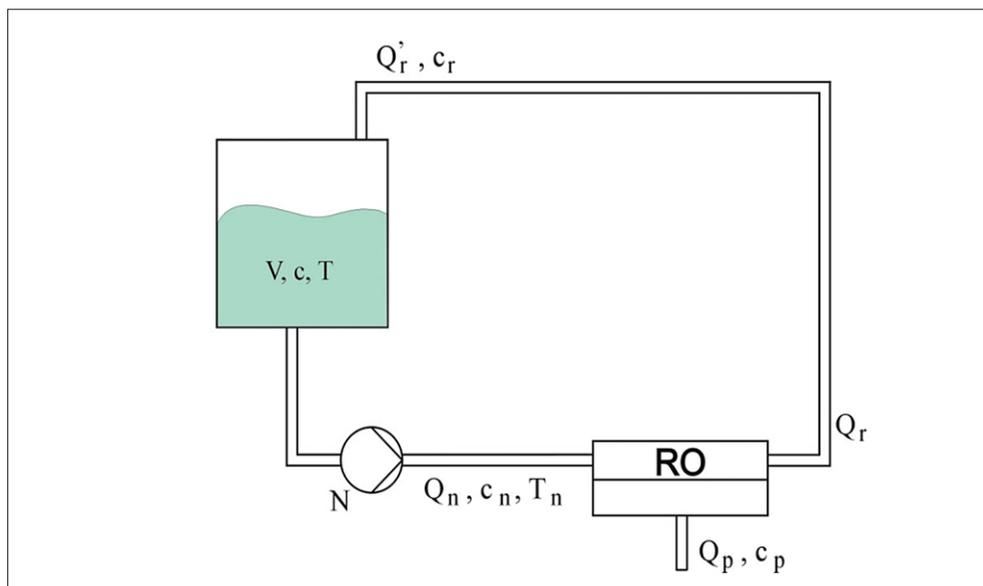
Analizując schemat 9.1, można ułożyć następujące równania opisujące proces odwróconej osmozy prowadzony w takiej instalacji:

$$V \frac{dT}{d\tau} + T(Q_s - Q_p - Q_r) = Q_s T_s - Q_p T_n - Q_r T_n + \frac{N_T}{\rho c_w} \quad (1)$$

W praktyce filtracyjnej stosowanych jest co najmniej kilka realizacji układów filtracyjnych, które są szczególnymi przypadkami instalacji przedstawionej na rys. 9.1. W przypadku realizacji procesu odsalania wody pozabiegowej zastosowany zostanie układ typu *batch*, czyli układ do filtracji okresowej. Schemat takiej instalacji przedstawia rys. 9.2.



Rys. 9.1. Ogólny schemat instalacji odwróconej osmozy [166]



Rys. 9.2. Schemat instalacji membranowej typu „batch”

Należy zwrócić uwagę, że jest to układ, w którym, w porównaniu z układem z rys. 9.1, nie występują strumienie Q_s oraz Q_r . Zatem równania opisujące ten proces będą uproszczone i będą miały postać następującą:

$$\frac{d(V\rho)}{d\tau} = -Q_p\rho \quad (2)$$

$$\frac{d(VcM)}{d\tau} = -Q_p c_p M \quad (3)$$

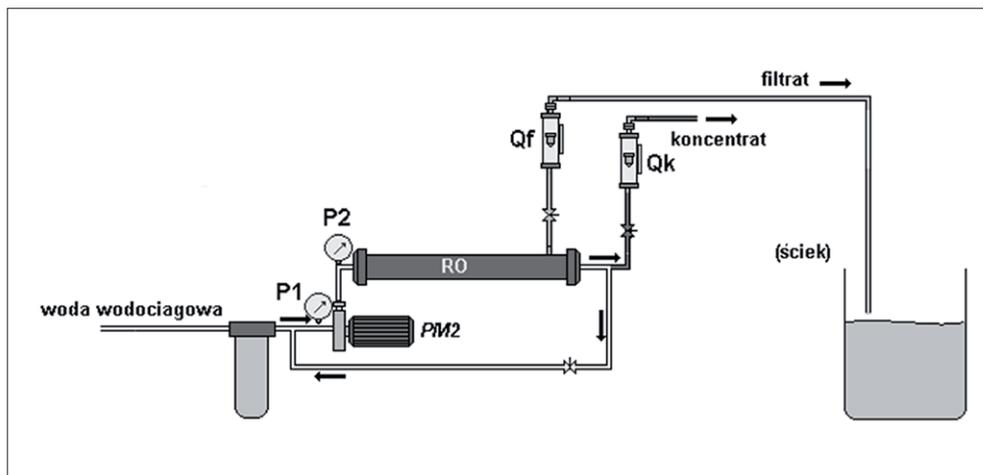
$$V \frac{dT}{d\tau} + T(-Q_p) = -Q_p T_n + \frac{N_T}{\rho c_w} \quad (4)$$

Równania bilansowe (1)–(4) pozwalają na opis matematyczny procesu zatężenia wody pozabiegowej. Równanie (2) wskazuje na zmianę objętości cieczy w zbiorniku, równanie (3) – na stężenie cieczy w zbiorniku, a poprzez współczynnik retencji również na stężenie w permeacie. Z kolei równanie (4) wskazuje na zmiany (wzrost) temperatury cieczy w układzie.

9.3. Instalacja badawcza

Badania przeprowadzono na laboratoryjnej instalacji do odwróconej osmozy firmy PolyMemTech.

Instalacja składa się ze zbiorników, filtra wstępnego, pompy wysokociśnieniowej odśrodkowej wielostopniowej, modułu membranowego o powierzchni 10 m² oraz opomiarowania – przepływów, ciśnienia, przewodności. Schemat instalacji przedstawia rys. 9.3. Instalacja przeznaczona jest do pracy przy ciśnieniu roboczym poniżej 21 barów.



Rys. 9.3. Schemat instalacji badawczej [167]

9.4. Metodyka i wyniki badań

Badania procesu odsalania cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu przeprowadzono przy współpracy z Politechniką Warszawską – z Wydziałem Inżynierii Chemicznej i Procesowej (pod kierownictwem dr. inż. M. Szwasta).

Przed przystąpieniem do przeprowadzenia membranowego procesu odsalania (RO) dozowano antyskalanty firmy ROPUR: RPI-2000 oraz RPI-4900. Ten ostatni jest preparatem ciekłym, dlatego należy go dozować bezpośrednio do strumienia nadawy w maksymalnie możliwym stężeniu, a więc w postaci nierozcieńczonej.

Prowadzone próby laboratoryjne na objętości około 50 litrów cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV), po wstępnych procesach oczyszczania i doczyszczaniu biologicznym oraz sorpcji na węglu aktywnym o zawartości chlorków 39 881 mg/dm³, mogą nie oddawać w pełni obrazu zachowania się jej przez dłuższy czas w instalacji membranowej eksploatowanej. W szczególności dotyczy to takich niekorzystnych zjawisk, jak:

- skaling – czyli wytrącanie na membranie kryształów soli, co przy tak wysokich stężeniach soli NaCl w wodzie poddawanej oczyszczaniu jest wysoce prawdopodobne;

- zarastanie membrany krzemionką – z uwagi na obecność krzemionki w wodzie poddawanej oczyszczaniu istnieje prawdopodobieństwo osadzania się krzemionki na powierzchni membrany, a tym samym jej blokowanie;
- zarastanie membrany kamieniem – w wodzie poddawanej oczyszczaniu znajdują się w znacznej ilości jony Ca oraz Mg, co może powodować zarastanie membran kamieniem.

Badana ciecz pozabiegowa posiadała początkową przewodność na poziomie 70 mS/cm. Taka wartość przewodności cieczy odpowiada ciśnieniu osmotycznemu na poziomie 30 barów. Z uwagi na fakt, że posiadana instalacja badawcza mogła pracować na ciśnieniu poniżej 21 barów zdecydowano się na 4-krotne rozcieńczenie badanej wody. Zbiornik, w którym znajdowały się 52 litry cieczy pozabiegowej (próbka nr IV), dopełniono do 160 litrów wodą demineralizowaną. W wyniku tego uzyskano ciecz o przewodności ok. 20 mS/cm. Badania te mają jednak swoje uzasadnienie, gdyż pozwalają ocenić, jak technika odwróconej osmozy pozwala oczyszczać ciecz o takim składzie, niezależnie od początkowego stężenia.

Dla tej cieczy przeprowadzono dwie próby filtracji przy użyciu techniki odwróconej osmozy. Obie te próby prowadzone były przy ciśnieniu roboczym 1,9 MPa. Pierwsza próba prowadzona była przy podziale strumieni retentatu do permeatu 1:1, natomiast druga próba przy podziale strumieni 4:1. Wyniki pomiarów dla obu tych testów przedstawiają odpowiednio tabele 9.1 i 9.2. Z uwagi na zmieniającą się w czasie trwania procesu temperaturę cieczy dokonano przeliczenia na temperaturę odniesienia (25°C).

Wyniki testu 1, w którym zastosowano podział strumieni retentatu do permeatu 1:1, wskazują, że zbyt mały przepływ cieczy wzdłuż membrany powoduje spadek jej wydajności. Prawdopodobnie zachodzi tu zjawisko polaryzacji stężeniowej. Wyniki tego testu nie pozwalają na rzetelne obliczenia, dlatego też zostają odrzucone. Z badań tych należy wyciągnąć wniosek, że podział strumieni retentatu i permeatu powinien być zmieniony. Zmiana ta jest z punktu widzenia procesu pożądana, choć z punktu widzenia energetyki procesu jest zdecydowanie mniej korzystna.

Zdecydowano się na drugi test, w którym podział strumieni retentatu i permeatu wynosi 4:1. Zdecydowanie większy przepływ wzdłuż membrany łatwiej odnawia powierzchnię membrany, niwelując ujemny wpływ polaryzacji stężeniowej. Wyniki tego testu (tabela 9.2) są wiarygodne i mogą stanowić podstawę do obliczeń bilansowych.

Tabela 9.1. Wyniki pomiarów dla testu 1, podział strumieni 1:1

t	P ₁	P ₂	V _{zb}	K _{zb}	K _r	K _p	T _{zb}	Q _r	Q _p	TCF	Q _p [*]
[min]	[MPa]	[MPa]	[l]	[mS/cm]	[mS/cm]	[mS/cm]	[°C]	[l/h]	[l/h]	–	[l/h]
0	0,7	1,9	160	15	–	–	23	200	180	1,05	189
3	0,7	1,9	150	15,4	30,7	3,7	24	150	120	1,03	123,6
6	0,7	1,9	140	16	22	3,3	24	140	110	1,03	113,3
9	0,7	1,9	135	15,7	22	4,7	24	100	100	1,03	103
12	0,7	1,9	130	19	34	5,1	25	100	100	1	100
15	0,7	1,9	125	20	35	5,1	25	100	100	1	100
18	0,7	1,9	120	21	34	5	25	100	100	1	100
21	0,7	1,9	115	21,3	34	5,2	26	100	100	0,97	97
24	0,7	1,9	110	22,7	34,2	5,4	26	100	100	0,97	97

Wydatek membrany może być przedstawiony w postaci współczynnika UFC, który definiowany jest następująco:

$$UFC = \frac{Q_p^*}{p \cdot S} \quad (5)$$

Stąd dla poszczególnych punktów pomiarowych z tabeli 9.2 uzyskuje się wyniki zebrane w tabeli 9.3.

Tabela 9.2. Wyniki pomiarów dla testu 2, podział strumieni 4:1

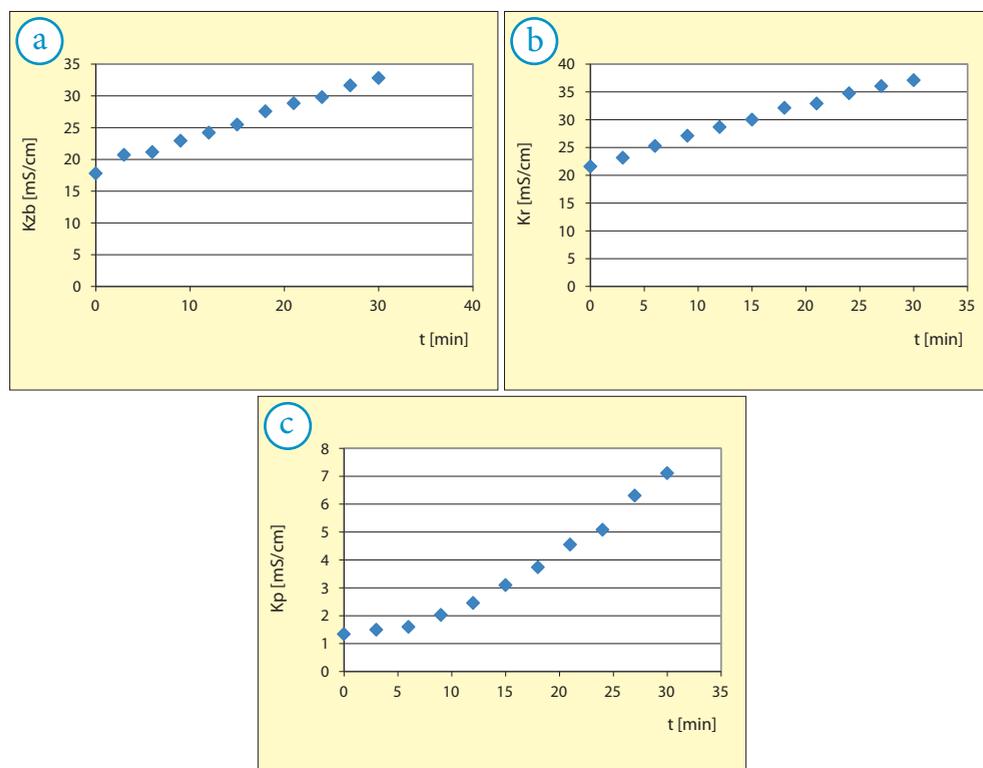
t	P ₁	P ₂	V _{zb}	K _{zb}	K _r	K _p	T _{zb}	Q _r	Q _p	TCF	Q _p [*]
[min]	[MPa]	[MPa]	[l]	[mS/cm]	[mS/cm]	[mS/cm]	[°C]	[l/h]	[l/h]	–	[l/h]
0	0,7	1,9	150	18	21,8	1,32	28	1000	250	0,92	230
3	0,7	1,9	135	19,7	23,5	1,52	28	1000	250	0,92	230
6	0,7	1,9	125	21,2	25,6	1,61	28	900	200	0,92	184
9	0,7	1,9	115	23,1	27,6	2,05	29	800	200	0,9	180
12	0,7	1,9	105	24,4	29,1	2,45	30	720	160	0,87	139,2
15	0,7	1,9	100	25,7	30,5	3,12	30	660	150	0,87	130,5
18	0,7	1,9	90	27,8	32,5	3,75	31	560	125	0,85	106,2
21	0,7	1,9	85	29,1	33,4	4,55	32	500	115	0,82	94,3
24	0,7	1,9	75	30	35,3	5,1	32	400	100	0,82	82
27	0,7	1,9	70	31,8	36,7	6,3	33	400	100	0,8	80
30	0,7	1,9	65	33	37,7	7,1	33	380	100	0,8	80

Tabela 9.3. Współczynnik UFC dla badanej membrany

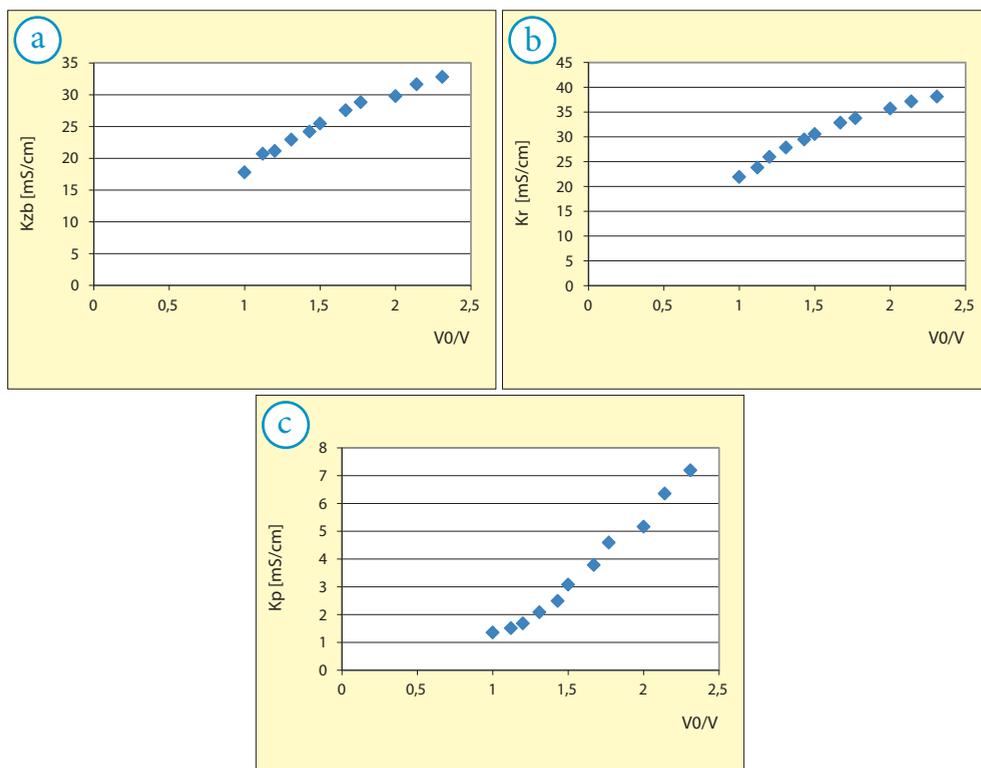
t	UFC	t	UFC
[min]	[l/h/bar/m ²]	[min]	[l/h/bar/m ²]
0	1,210526	18	0,559211
3	1,210526	21	0,496316
6	0,968421	24	0,431579
9	0,947368	27	0,421053
12	0,732632	30	0,421053
15	0,686842		

Wyniki zamieszczone w tabeli 9.3 wyraźnie wskazują, że wraz z zatężeniem roztworu wody pozabiegowej wydajność membrany maleje. Przy 2,3-krotnym zatężeniu cieczy wydajność membrany zmalała 2,8-krotnie. Z takim efektem należy liczyć się przy zatężaniu roztworów wysoko stężonych. Dla porównania, membrana ta dla czystej wody charakteryzuje się współczynnikiem UFC wynoszącym 4 l/h/bar/m². Stąd płynnie wniosek, że przy projektowaniu instalacji odwróconej osmozy oraz przy doborze membran do tego procesu należy wziąć bardzo dużą poprawkę na wartość współczynnika UFC podawanego przez producenta dla czystej wody.

Na wykresach (rys. 9.4) przedstawiono zmianę przewodności strumieni nadawy, retentatu i permeatu w czasie trwania procesu, zaś na rys. 9.5 – zmianę przewodności strumieni nadawy, retentatu i permeatu w zależności od stopnia zatężenia roztworu.



Rys. 9.4. Zmiana przewodności w czasie trwania procesu; a) strumienia nadawy, b) strumienia retentatu, c) strumienia permeatu



Rys. 9.5. Zmiana przewodności w zależności od stopnia zateżenia; a) strumienia nadawy, b) strumienia retentatu, c) strumienia permeatu

Analiza wykresów przedstawionych na rys. 9.4–9.5 pozwala na stwierdzenie, że badany proces zachodzi, podobnie jak większość procesów zateżenia roztworów, przy użyciu techniki odwróconej osmozy. Przebieg tego procesu jest zgodny z modelem przedstawionym w pracy. Oznacza to, że badana wstępnie oczyszczona ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) zachowuje się w sposób przewidywalny dla procesu zateżenia roztworu soli w wodzie, nie powodując dodatkowych efektów. Ważne jest, aby zauważyć, że największa zmiana dotyczy przewodności strumienia permeatu. Tu po dwukrotnym zateżeniu roztworu przewodność permeatu wzrosła blisko 4-krotnie. To ma swoje konsekwencje w dalszym zateżeniu roztworu – permeat będzie coraz słabszej jakości. W tabeli 9.4 przedstawiono przeliczenia przewodności strumieni na stężenie NaCl, natomiast w tabeli 9.5 zestawiono bilans masy składnika. Maksymalny błąd w bilansach wynosi 5%, co jest wynikiem wysoce zadowalającym.

Tabela 9.4. Wyniki obliczeń stężenia NaCl podczas procesu zatężania

t	c_{zb}	c_r	c_p
[min]	[g/l]	[g/l]	[g/l]
0	9	10,9	0,66
3	9,85	11,75	0,76
6	10,6	12,8	0,805
9	11,55	13,8	1,025
12	12,2	14,55	1,225
15	12,85	15,25	1,56
18	13,9	16,25	1,875
21	14,55	16,7	2,275
24	15	17,65	2,55
27	15,9	18,35	3,15
30	16,5	18,85	3,55

Tabela 9.5. Bilans masy składnika

t	$(Q_r + Q_p) * c_{zb}$	$Q_r * c_r$	$Q_p * c_p$	$Q_r * c_r + Q_p * c_p$	błąd
[min]	[g/h]	[g/h]	[g/h]	[g/h]	[%]
0	11 250,0	10 900,0	165,0	11 065,0	1,6
3	12 312,5	11 750,0	190,0	11 940,0	3,0

t	$(Q_r + Q_p) * c_{zb}$	$Q_r * c_r$	$Q_p * c_p$	$Q_r * c_r + Q_p * c_p$	błąd
[min]	[g/h]	[g/h]	[g/h]	[g/h]	[%]
6	11 660,0	11 520,0	161,0	11 681,0	0,2
9	11 550,0	11 040,0	205,0	11 245,0	2,6
12	10 736,0	10 476,0	196,0	10 672,0	0,6
15	10 408,5	10 065,0	234,0	10 299,0	1,1
18	9521,5	9100,0	234,4	9334,4	2,0
21	8948,3	8350,0	261,6	8611,6	3,8
24	7500,0	7060,0	255,0	7315,0	2,5
27	7950,0	7340,0	315,0	7655,0	3,7
30	7920,0	7163,0	355,0	7518,0	5,1

Podczas pracy instalacji w trybie F&B, to znaczy w trybie pracy ciągłej, gdzie nadawa posiada parametry niezmiennie, wyniki pomiarowe w czasie trwania procesu powinny z pewnym przybliżeniem odpowiadać wynikom jak dla czasu 0 przy zateżaniu. Oznacza to, że dla rozcieńczonego roztworu zawartość soli w permeacie wynosiłaby 0,6 g/l, a przy 4-krotnie bardziej stężonym roztworze osiągałaby wartość prawdopodobnie przekraczającą 4 g/l. W pewnych warunkach wartość ta może być niesatysfakcjonująca, stąd potrzeba zastosowania drugiego stopnia filtracji, w którym nadawę stanowiłby permeat stopnia pierwszego.

Zasymulowano pracę instalacji dwustopniowej poprzez poddanie filtracji zebranego permeatu w teście 2. Należy pamiętać, że permeat po zakończonym teście 2 ma przewodność uśrednioną w czasie trwania całego cyklu filtracyjnego, zatem ma przewodność wyższą, niż miałyby permeat podawany na drugi stopień podczas pracy instalacji dwustopniowej.

Wyniki pomiarów zateżania permeatu uzyskanego w teście 2 (test 3) zestawiono w tabeli 9.6, zaś w tabeli 9.7 przedstawiono współczynnik UFC dla badanej membrany.

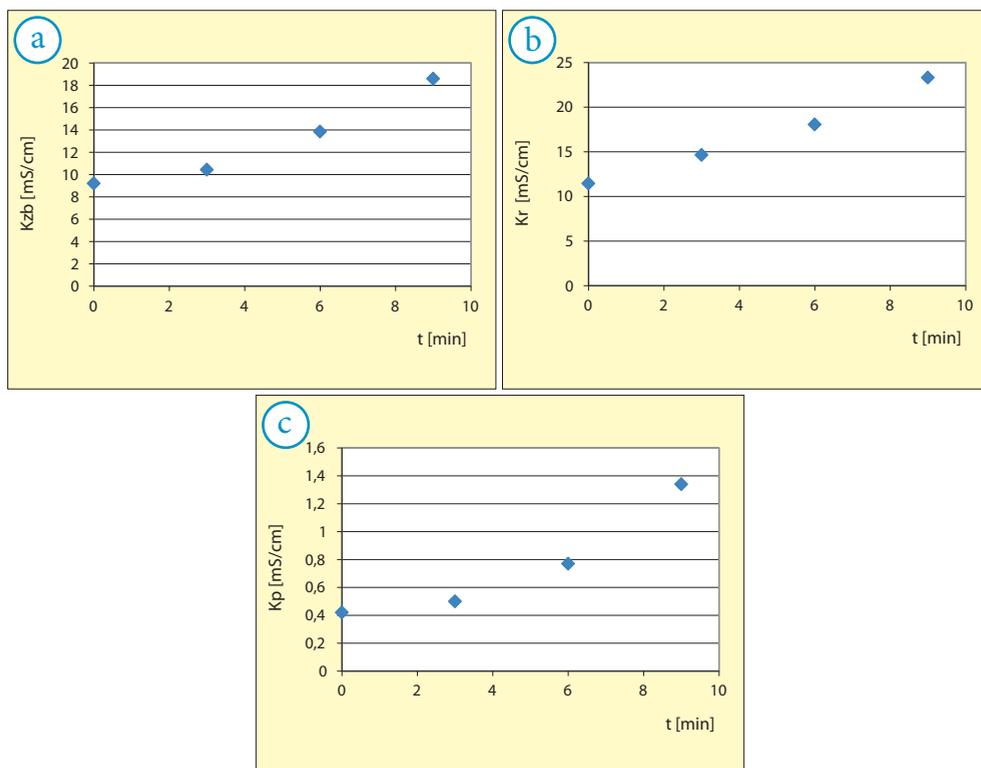
Na wykresach na rys. 9.6 zilustrowano zmianę przewodności strumieni nadawy, retentatu i permeatu w czasie trwania procesu, zaś na rys. 9.7 zmianę przewodności strumieni nadawy, retentatu i permeatu w zależności od stopnia zatkania roztworu.

Tabela 9.6. Wyniki pomiarów dla testu 3, podział strumieni 2:1

t	P ₁	P ₂	V _{zb}	K _{zb}	K _r	K _p	T _{zb}	Q _r	Q _p	TCF	Q _p [*]
[min]	[MPa]	[MPa]	[l]	[mS/cm]	[mS/cm]	[mS/cm]	[°C]	[l/h]	[l/h]	–	[l/h]
0	0,7	1,9	90	9,5	11,6	0,433	30	950	475	0,87	413
3	0,7	1,9	65	10,8	14,9	0,513	31	900	450	0,85	382
6	0,7	1,9	45	14,35	18,31	0,784	32	800	400	0,82	328
9	0,7	1,9	30	19,09	23,6	1,36	33	600	300	0,8	240

Tabela 9.7. Współczynnik UFC dla badanej membrany

t	UFC
[min]	[l/h/bar/m ²]
0	2,175
3	2,013158
6	1,726316
9	1,263158

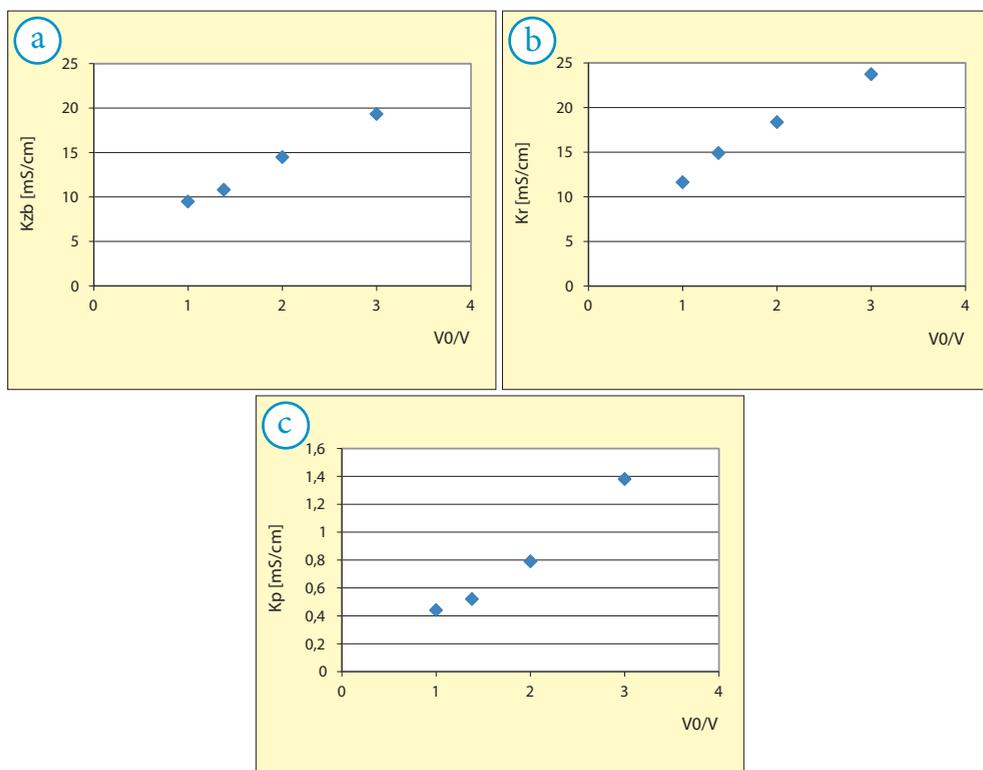


Rys. 9.6. Zmiana przewodności w czasie trwania procesu; a) strumienia nadawy, b) strumienia retentatu, c) strumienia permeatu (test 3)

Tabela 9.8. Wyniki obliczeń stężenia NaCl podczas procesu zatężania

t	c_{zb}	c_r	c_p
[min]	[g/l]	[g/l]	[g/l]
0	4,8	5,8	0,2
3	5,4	7,5	0,3

t	C_{zb}	C_r	C_p
[min]	[g/l]	[g/l]	[g/l]
6	7,2	9,2	0,4
9	9,5	11,8	0,7



Rys. 9.7. Zmiana przewodności w zależności od stopnia zażęczenia; a) strumienia nadawy, b) strumienia retentatu, c) strumienia permeatu (test 3)

Ponowna filtracja (zastosowanie drugiego stopnia) permeatu pozwala na uzyskanie niskich wartości przewodności cieczy (tabela 9.8). Wyniki obliczeń bilansowych zestawione w tabeli 9.9 są w tym przypadku mniej zgodne, lecz wynika to z większych niedokładności przy pomiarach mniejszych wartości przewodności.

Tabela 9.9. Bilans masy składnika

t	$(Q_r + Q_p) * c_{zb}$	$Q_r * c_r$	$Q_p * c_p$	$Q_r * c_r + Q_p * c_p$	błąd
[min]	[g/h]	[g/h]	[g/h]	[g/h]	[%]
0	6768,8	5510,0	102,8	5612,8	17,1
3	7290,0	6705,0	115,4	6820,4	6,4
6	8610,0	7324,0	156,8	7480,8	13,1
9	8590,5	7080,0	204,0	7284,0	15,2

Spis symboli

c – stężenie roztworu w zbiorniku buforowym $\left[\frac{mol}{dm^3} \right]$

c_p – stężenie roztworu w strumieniu permeatu $\left[\frac{mol}{dm^3} \right]$

c_s – stężenie roztworu w strumieniu surówki $\left[\frac{mol}{dm^3} \right]$

c_n – stężenie roztworu w strumieniu nadawy $\left[\frac{mol}{dm^3} \right]$

c_r – stężenie roztworu w strumieniu retentatu $\left[\frac{mol}{dm^3} \right]$

c_w – ciepło właściwe $\left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$

m – masa roztworu w zbiorniku buforowym [kg]

\dot{m}_p – strumień masy permeatu [kg]

\dot{m}_r – strumień masy retentatu [kg]

\dot{m}_s – strumień masy surówki [kg]

M – masa molowa $\left[\frac{g}{mol} \right]$

N_T – moc przekazywana cieczy przez pompę w postaci ciepła, strumień energii [W]

Q_n – obj. strumień nadawy $\left[\frac{m^3}{s} \right]$

Q_p – obj. strumień permeatu $\left[\frac{m^3}{s} \right]$

Q_r – obj. strumień retentatu $\left[\frac{m^3}{s} \right]$

Q'_r – obj. strumień retentatu zawracanego $\left[\frac{m^3}{s} \right]$

Q''_r – obj. strumień retentatu odprowadzanego $\left[\frac{m^3}{s} \right]$

Q_s – objętościowy strumień surówki $\left[\frac{m^3}{s} \right]$

S – współczynnik przesiewalności [-]

T – temperatura w zbiorniku buforowym [K]

T_n – temperatura nadawy [K]

T_s – temperatura surówki [K]

T_0 – temperatura początkowa [K]

V – objętość roztworu w zbiorniku buforowym [m^3]

w – masa składnika w zbiorniku buforowym [kg]

•
 w_p – strumień masy składnika w permeacie [kg]

•
 w_r – strumień masy składnika w retentacie [kg]

•
 w_s – strumień masy składnika w surówce [kg]

η – lepkość cieczy [Pa * s]

τ – czas [s]

ρ – gęstość $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$

I – entalpia jednostki objętości roztworu w zbiorniku buforowym $\left[\frac{J}{m^3}\right]$

I_n – entalpia jednostki objętości w strumieniu permeatu lub w strumieniu retentatu $\left[\frac{J}{m^3}\right]$

I_s – entalpia jednostki objętości roztworu w strumieniu surówki $\left[\frac{J}{m^3}\right]$

9.5. Propozycja doboru membran do procesu i schematu instalacji

Obecnie na świecie istnieje wielu producentów membran do odwróconej osmozy. W związku z tym wybór odpowiedniej membrany nie ogranicza się do kilku rozwiązań, możliwy jest dobór najlepszego rozwiązania dla zadanych warunków. W doborze odpowiedniej membrany pomocne są karty katalogowe modułów (rys. 9.8), które zawierają szereg parametrów procesowych, dla których moduł działa prawidłowo. Dobierając moduł membranowy, należy zwrócić uwagę na następujące informacje:

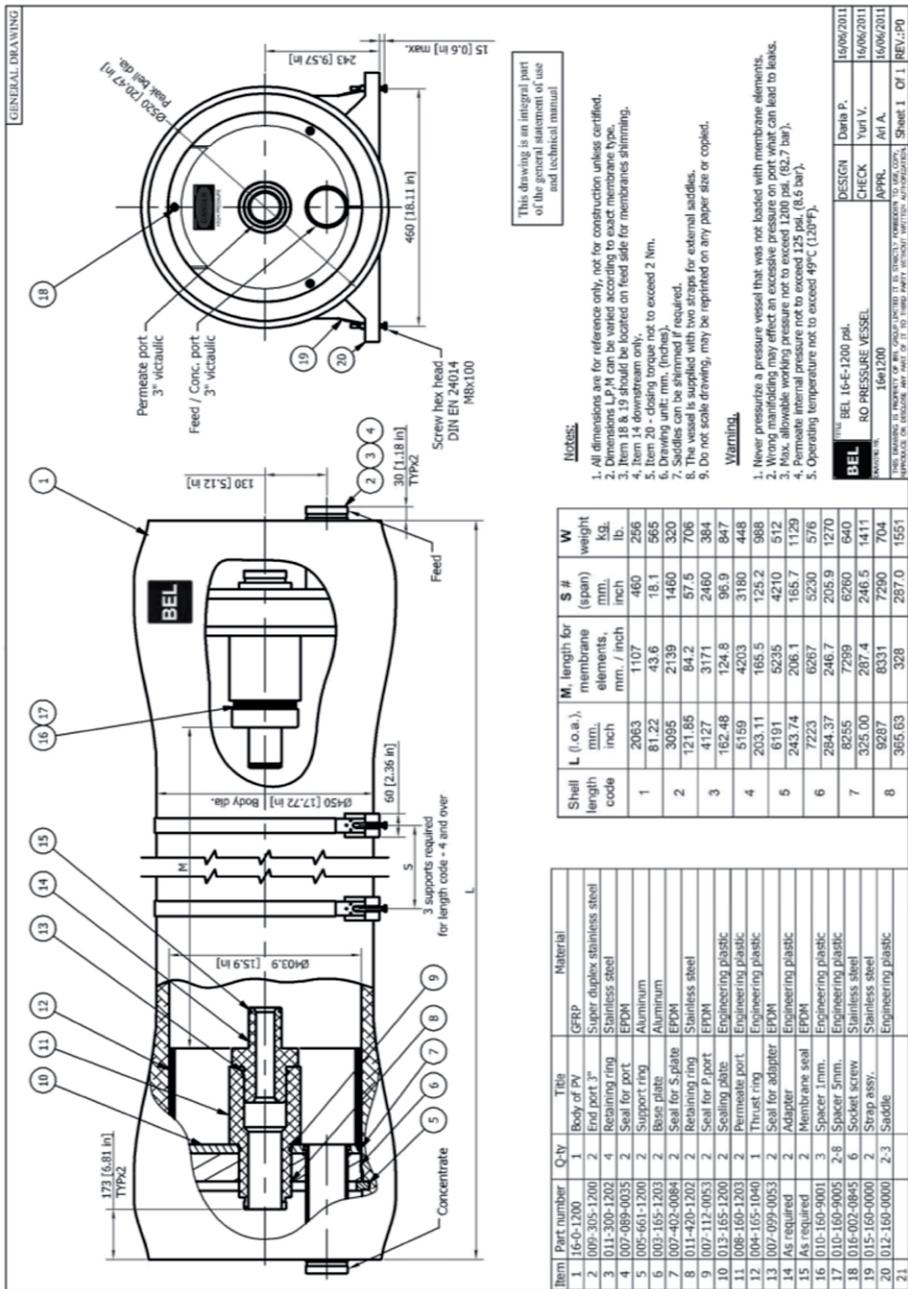
- zastosowanie membrany – produkowane są membrany różniące się właściwościami, z przeznaczeniem do oczyszczania wód, odsalania wód, koncentracji serwatki itp.;
- powierzchnię membrany w jednym module – wielkość ta decyduje o liczbie modułów, które należy wbudować w instalację;

- przepływ permeatu (product flow rate) – parametr ten mówi o średniej wartości przepływu permeatu; chęć zwiększenia przepływu permeatu ponad wartość katalogową może spowodować utratę własności selektywnych przez membranę, a w ostateczności szybkie jej zniszczenie;
- maksymalne ciśnienie operacyjne – jest to ciśnienie wejściowe (nadawy), którego nie można przekroczyć ze względu na możliwość uszkodzenia membrany;
- maksymalną temperaturę nadawy – ze względu na wytrzymałość materiału, z jakiego wykonana jest membrana, oraz na własności selektywne membrany nie należy przekraczać tej temperatury;
- zakres pH nadawy – wartość odczynu roztworu dla pracy ciągłej membrany;
- współczynnik zatrzymania (salt rejection) – zwykle wyrażony w procentach współczynnik zatrzymania substancji przez membranę.

Ciecz badana i opisywana w niniejszym opracowaniu posiada przewodność właściwą ok. 70 mS/cm. Ciśnienie osmotyczne takiej cieczy wynosi ok. 30 barów. Po dwukrotnym zażeniu ciśnienie osmotyczne retentatu wzrasta do 60 barów. Jest to zatem wartość ciśnienia, jakie należy pokonać, aby proces odwróconej osmozy mógł zajść. Ponadto wymagana jest nadwyżka ciśnienia potrzebna na pokonanie opór hydraulicznych instalacji oraz na uzyskanie rozsądnego strumienia filtracji. Przyjmuje się zwykle tę nadwyżkę na poziomie 15 barów. To ostatecznie prowadzi do ciśnienia pracy 75 barów. Jest to ciśnienie, dla którego należy dobrać odpowiednie membrany. Tak wysoka wartość tego ciśnienia zawęży znacząco możliwości wyboru membran.

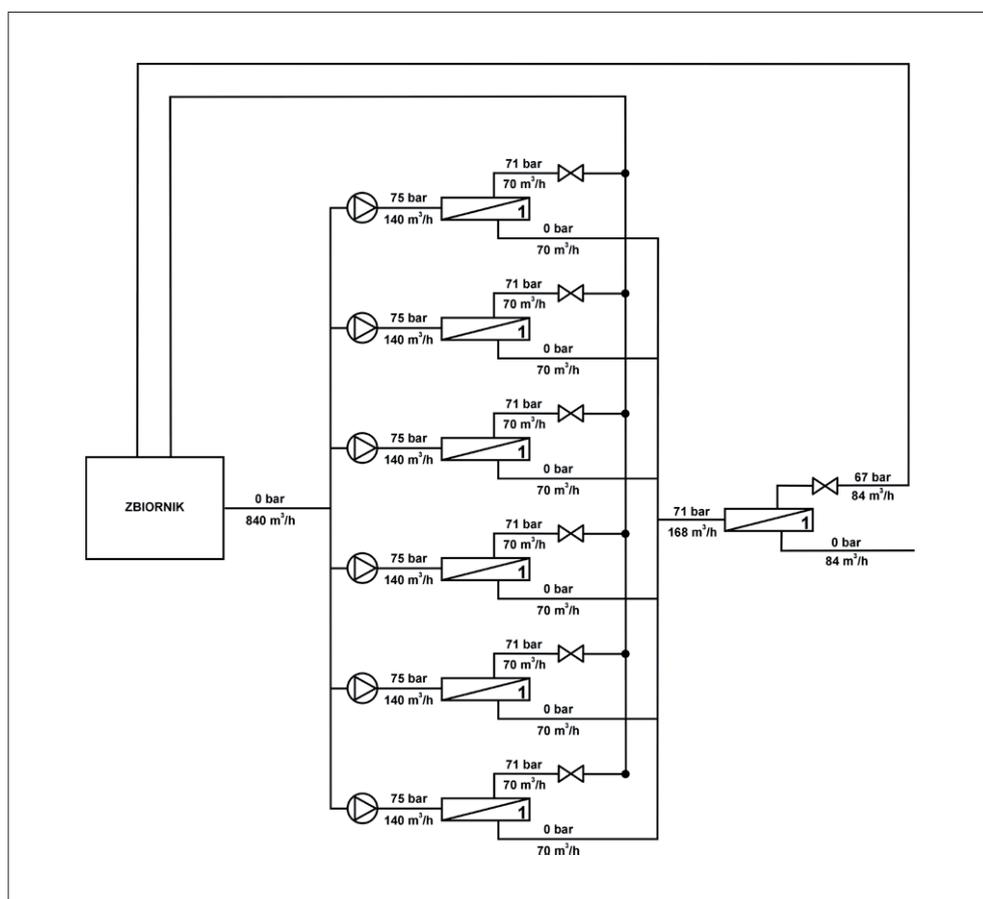
Poszukiwana membrana, poza możliwością pracy przy tak wysokim ciśnieniu, powinna charakteryzować się: wyższym od 99% współczynnikiem retencji w celu osiągnięcia wymaganej czystości cieczy, przeznaczeniem, tj. przydatnością do konkretnego zastosowania, oraz stosunkowo dużym współczynnikiem UFC, tak aby zakładane 420 m³/h uzyskiwać z możliwie najmniejszej liczby modułów membranowych.

Dobór membrany ograniczono do membran stosowanych do odsalania wody morskiej (*sea water*). Zdecydowano się na wybór oferty firmy Toray. Z uwagi na potrzebną dużą powierzchnię membran wybrano moduł o największej powierzchni membran. Jest to 16-calowy moduł o numerze katalogowym TM840V-1760, charakteryzujący się powierzchnią membrany w module wynoszącą 164 m². Karta katalogowa stanowi załącznik do opracowania. Maksymalne ciśnienie operacyjne dla tego modułu wynosi 83 barów, co jest zgodne z założeniami.



Rys.9.8. Karta katalogowa modułu membranowego TM840V-1760

Według karty katalogowej jeden moduł membranowy może służyć do uzysku 150 m^3 wody na dobę. Jest to wartość dla stosunkowo niezasolonej wody wejściowej. Dla cieczy pozabiegowej, która jest tematem tego opracowania, należy spodziewać się nie więcej niż $75 \text{ m}^3/\text{d}$ na drugim stopniu oraz nie więcej niż $30 \text{ m}^3/\text{d}$ na pierwszym stopniu. Oznacza to, że zakładane efekty uzyska się stosując 1 moduł na drugim stopniu oraz 6 modułów na pierwszym stopniu. Współczynnik retencji wynoszący katalogowo 99,5% spełnia wymagania. Proces powinien być realizowany na instalacji dwustopniowej, której schemat procesowy przedstawiono na rys. 9.9.



Rys. 9.9. Schemat procesowy instalacji odwróconej osmozy do realizacji odsalania wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (pr. nr IV)

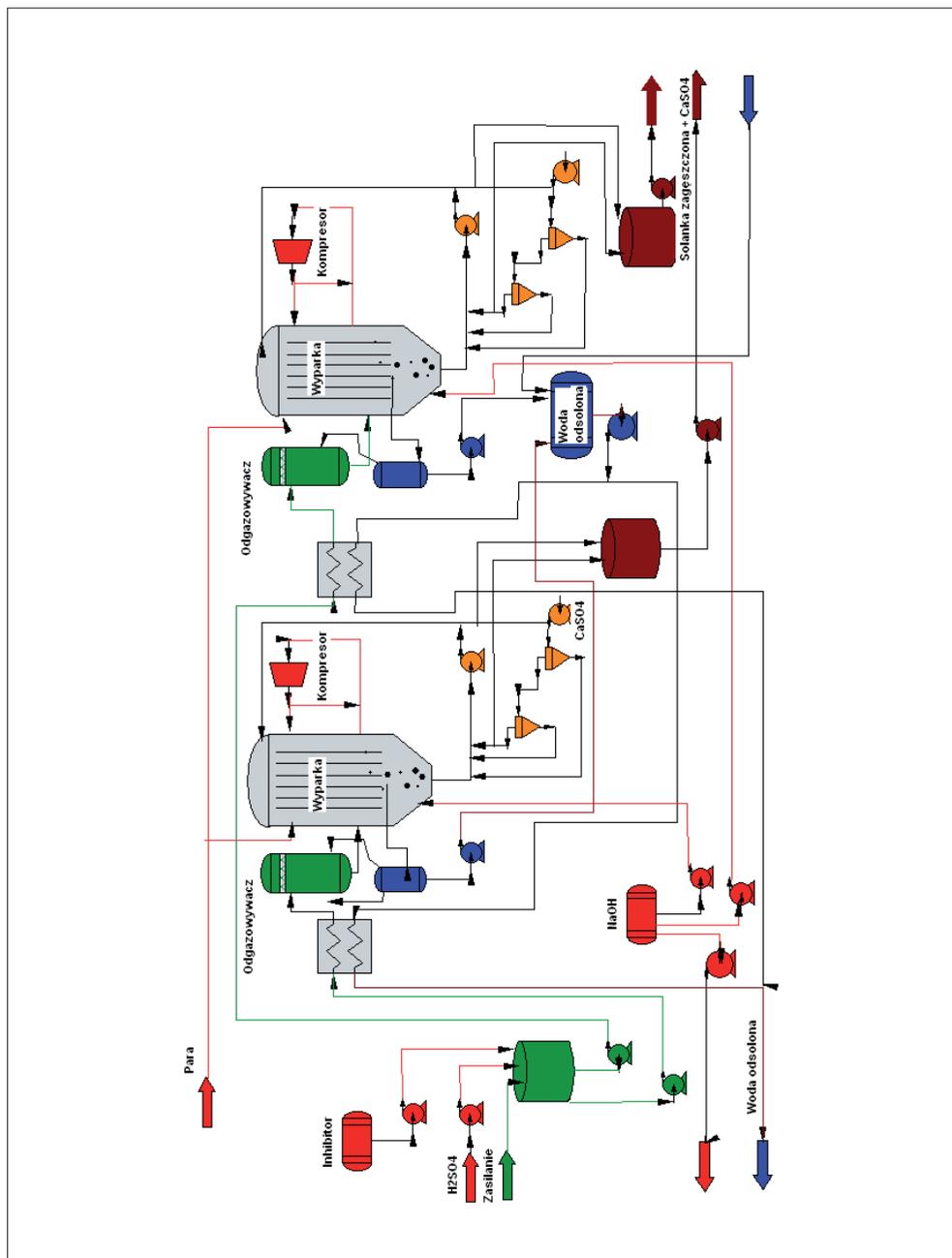
10. Procesy termiczne w odsalaniu cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

Ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu charakteryzuje się zmienną zawartością substancji rozpuszczonych (głównie chlorków), co ma wpływ na dobór procesów odsalania. W przypadku małej zawartości soli, w granicach do 10 000 mg/dm³, możliwe jest zastosowanie metod elektrodialitycznych do uzyskania czystej wody oraz zażęzonego koncentratu. Są to metody o najniższych kosztach energetycznych (rozdział 2). Wzrost zawartości soli do poziomu maksymalnie 50 000 mg/dm³ wymusza zastosowanie do zażęzania solanki metod membranowych (odwrócona osmoza). Metoda ta pozwala na odzysk czystej wody od 70% do 85% i zażęzenie pozostałości. Solanki po procesach zażęzania (RO) wraz z wodami o wysokim zasoleniu (> 50 000 mg/dm³) mogą zostać następnie poddane odsalaniu z zastosowaniem metod termicznych (wyparek: MFS, MED, VC), które pozwalają na odzysk czystej wody i uzyskanie soli w postaci stałej oraz ługu pokryształizacyjnego. Uzyskiwane produkty o składzie uzależnionym od prowadzonych wstępnych procesów oczyszczania i wyjściowego składu wody z wypływu zwrotnego mogą zostać wykorzystane gospodarczo (np. jako sól przemysłowa lub spożywcza, solanki do zimowego utrzymania dróg itp.).

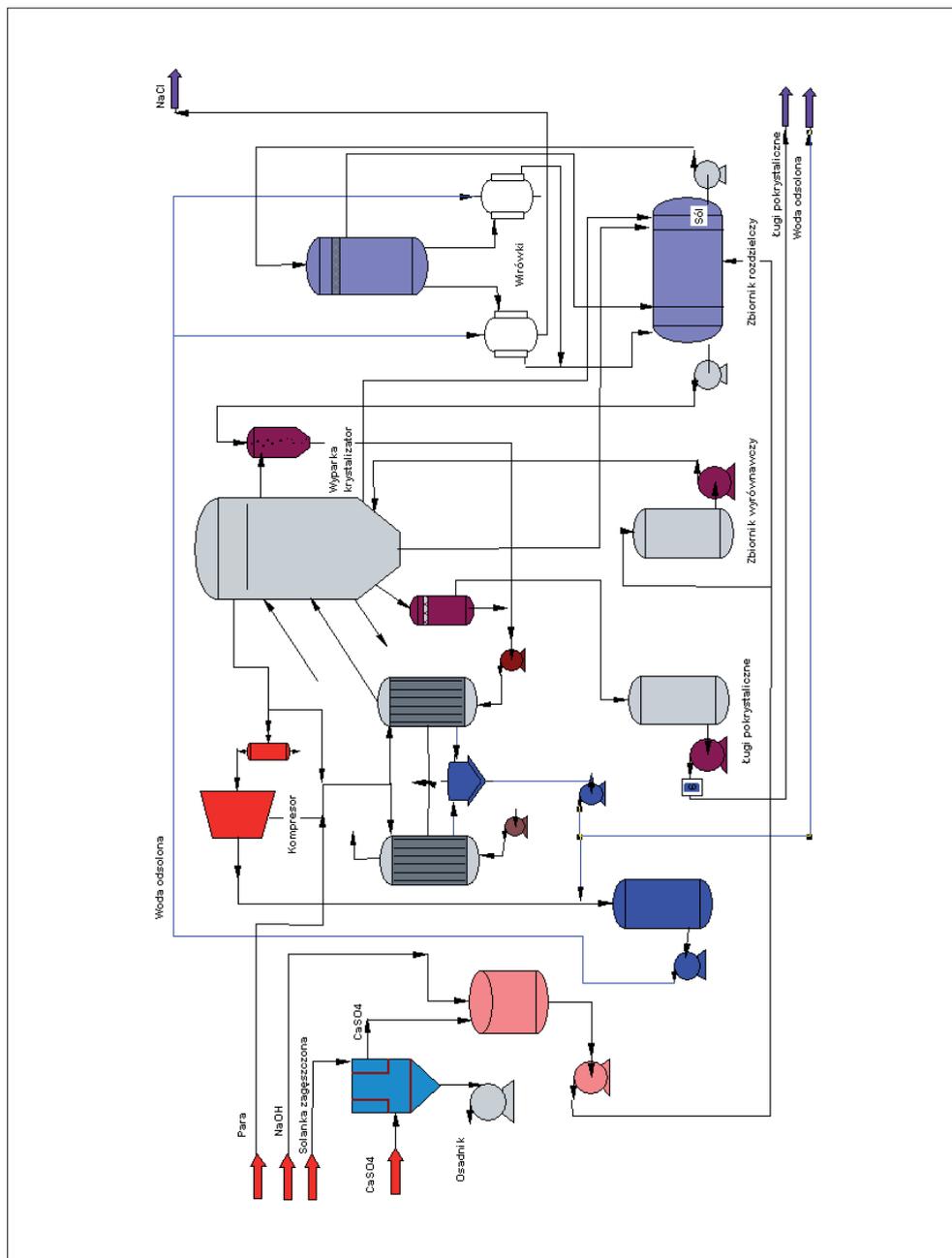
Poniżej przedstawiono przykładowy schemat instalacji termicznej służącej do odsalania wód z procesu RO i wstępnie oczyszczonych wód o wysokim zasoleniu.

Instalacja termiczna RCC składa się z dwóch połączonych równolegle zażęzaczy termicznych, wyparek (rys. 10.1) oraz z krystalizatora chlorku sodu (rys. 10.2).

W wyparkach zastosowano bardzo intensywne wymienniki ze spływem solanki cienką warstwą po wewnętrznej ścianie rur oraz zawracanie do obiegu gipsowych (siarczanu wapnia) zarodków krystalizacji, co zabezpiecza przed narastaniem osadów na ściankach instalacji.



Rys. 10.1. Schemat instalacji RCC – część wyparna



Rys. 10.2. Schemat instalacji RCC – część krystalizacyjna

Zatężanie solanki prowadzi się w pobliżu punktu wytrącania siarczanu wapnia, a nie chlorku sodu. Produkt z wyparki solanki zbiera się w zbiorniku odpadów i przenoszony jest do osadnika oddzielania siarczanu wapnia. Zatężona solanka z osadnika jest przenoszona do zbiornika w celu regulacji pH za pomocą sody kaustycznej, a następnie wprowadzana do krystalizatora (rys. 10.2). Po krystalizacji z chlorku sodowego (NaCl) otrzymuje się kryształy chlorku sodu o akceptowalnej wielkości. Zawiesinę soli w celu jej odwodnienia i oddzielenia ługów pokrystalicznych odprowadza się do dwóch działających równolegle wirówek.

10.1. Badania laboratoryjne możliwości odsalania retentatu (zatężonej solanki) po RO

Proces badania krystalizacji soli został przeprowadzony na solance uzyskanej po zatężeniu techniką membranową (RO) wstępnie oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV).

Zatężanie cieczy solankowej i krystalizację prowadzono w układzie dwustopniowym. Najpierw odparowywano nadmiar wody z roztworu soli w celu usunięcia ewentualnych osadów siarczanowych i wodorowęglanowych oraz uzyskania poziomu nasycenia chlorkiem sodu. Następnie uzyskany koncentrat solanki filtrowano na sączku (usuwanie siarczanów i węglanów) i poddawano procesowi powolnego odparowania i krystalizacji w temperaturze 109°C.

Tabela 10.1. Skład chemiczny koncentratu solnego wykrystalizowanego ze wstępnie oczyszczonej i zatężonej (RO) cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV)

Analizowany składnik	Jednostka	Koncentrat solny z próbki Nr IV
Cl ⁻	[mg/dm ³]	199 345±11 571
SO ₄ ²⁻	[mg/dm ³]	719±31
HCO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	1925±1458,

Analizowany składnik	Jednostka	Koncentrat solny z próbki Nr IV
Na ⁺	[mg/dm ³]	88 245±6 487
K ⁺	[mg/dm ³]	25 410±2 014
Ca ²⁺	[mg/dm ³]	23 023±1 987
Mg ²⁺	[mg/dm ³]	2870±257
Si	[mg/dm ³]	9,145±0,68
Al	[mg/dm ³]	0,831±0,05
Fe ogólne	[mg/dm ³]	2,674±0,19
Mn ²⁺	[mg/dm ³]	0,525±0,045
Cu	[mg/dm ³]	0,041±0,035
Pb	[mg/dm ³]	0,048±0,030
Zn	[mg/dm ³]	0,032±0,021
Sn	[mg/dm ³]	0,022±0,014
Cr	[mg/dm ³]	0,017±0,005
Ni	[mg/dm ³]	0,019±0,007
Hg	[μg/dm ³]	n.s.
Co	[mg/dm ³]	0,018±0,006
Cd	[mg/dm ³]	0,008±0,002
V	[mg/dm ³]	n.s.
As	[mg/dm ³]	0,004±0,001
Sb	[mg/dm ³]	n.s.
Sr	[mg/dm ³]	0,674±0,032
Ba	[mg/dm ³]	0,458±0,016

Na fotografii 10.1 przedstawiono próbki soli wykrystalizowane ze wstępnie oczyszczonej i zatężonej (RO) cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) w dwustopniowym procesie wyparnym.



Fot. 10.1. Zdjęcie soli wykrystalizowanej w dwustopniowym procesie wyparnym cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV) po wstępnych procesach oczyszczania i zatężeniu na RO

W pierwszej fazie badań określono skład soli uzyskanej w wyniku całkowitego odparowania wody. Tę fazę badań realizowano pierwotnie na zestawie do odparowania, a następnie po przeniesieniu do parownicy – w suszarce w temperaturze 104°C.

Solanki o takim składzie można poddać procesom zatężania i krystalizacji. W pierwszym etapie „wyparnym” po ogrzaniu i odparowaniu części wody do poziomu punktu nasycenia w temperaturze około 100°C powstaje ledwo widoczny, pływający na powierzchni osad, który po oddzieleniu (jako uwodniony szlam) stanowi około 0,3% całej masy brei solnej. Skład chemiczny osadu podano w tabeli 10.2.

Tabela 10.2. Skład szlamu wydzielonego z zateżonej solanki przed etapem krystalizacji

Oznaczany składnik	Jednostka	Próbka nr IV
NaCl	[% _{wag}]	3,22±0,35
KCl	[% _{wag}]	0,25±0,02
CaSO ₄ * 2H ₂ O	[% _{wag}]	31,49±2,14
CaCl ₂ * 2H ₂ O	[% _{wag}]	1,29±0,87
MgCl ₂ * 6H ₂ O	[% _{wag}]	0,52±0,04
Ca(HCO ₃) ₂	[% _{wag}]	63,23±2,26

Biorąc pod uwagę oznaczone zawartości jonów, obliczono odpowiadające im zawartości poszczególnych rodzajów soli, co przedstawiono w tabeli 10.3.

Tabela 10.3. Obliczone składy soli uzyskanych z koncentratu solnego (próbka nr IV)

Oznaczany składnik	Jednostka	Próbka nr IV
NaCl	[% _{wag}]	58,80±2,48
KCl	[% _{wag}]	12,56±0,95
CaSO ₄ * 2H ₂ O	[% _{wag}]	0,34±0,03
CaCl ₂ * 2H ₂ O	[% _{wag}]	21,27±1,24
MgCl ₂ * 6H ₂ O	[% _{wag}]	6,36±0,59
Ca(HCO ₃) ₂	[% _{wag}]	0,67±0,05

W ten sposób można usunąć z roztworu koncentratu solnego prawie całą ilość siarczanów i wodorowęglanów (w postaci gipsu i kredy), a filtrat po przefiltrowaniu szlamu można zawrócić do surowej solanki z odsalania. Po usunięciu powstałych osadów uzyskujemy oczyszczoną gorącą breję solną do krystalizacji.

Następnym etapem odsalania cieczy jest krystalizacja. W trakcie zatężania i krystalizacji z solanki odparowana zostaje woda w ilości około 30–35%, z czego większość można odzyskać w postaci wody destylowanej. Po procesie krystalizacji można uzyskać sól (NaCl) w ilości do 85%_{wag.} początkowej zawartości chlorku sodu w zatężonym roztworze i około 50% ogólnej ilości rozpuszczonych soli. Sól uzyskana jako główny produkt procesu krystalizacji (fot. 10.2) jest pełnowartościowym produktem do zastosowań przemysłowych. Skład chemiczny uzyskanej soli przedstawiono w tabeli 10.4.



Fot. 10.2. Sól z głównego etapu krystalizacji koncentratu solnego uzyskanego z próbki nr IV cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) (próbka nr IV)

Tabela 10.4. Skład chemiczny soli uzyskanej na etapie krystalizacji i podsuszania

Oznaczany składnik	Jednostka	Próbka nr IV
NaCl	[% _{wag.}]	96,36±3,24
KCl	[% _{wag.}]	0,12±0,01
CaCl ₂ * 2H ₂ O	[% _{wag.}]	0,42±0,04
MgCl ₂ * 6H ₂ O	[% _{wag.}]	0,18±0,02
H ₂ O	[% _{wag.}]	2,92±0,21

Drugim produktem końcowym jest ług pokryształizacyjny, który zajmuje około 45% początkowej objętości koncentratu solnego. W tabeli 10.5 przedstawiono skład chemiczny ługu pokryształizacyjnego uzyskanego w badaniach laboratoryjnych. Aby rozwiązać problem zagospodarowania odpadu uzyskanego z procesu odsalania wód solankowych metodą termiczną, należy przeprowadzić jego wstępne oczyszczanie obejmujące procesy proponowane w niniejszym opracowaniu.

Tabela 10.5. Skład ługu pokryształizacyjnego

Oznaczany składnik	Jednostka	Próbka nr IV
NaCl	[% _{wag.}]	5,4±0,32
KCl	[% _{wag.}]	7,7±0,54
CaCl ₂ * 2H ₂ O	[% _{wag.}]	12,9±0,97
MgCl ₂ * 6H ₂ O	[% _{wag.}]	3,8±0,21
H ₂ O	[% _{wag.}]	70,2±3,25

Ług pokryształacyjny może być następnie częściowo zatężony, aż do uzyskania poziomu zasolenia bliskiego stanu nasycenia w temperaturze pokojowej, ewentualnie można przeprowadzić proces krystalizacji soli wapnia i magnezu w celu uzyskania wody destylowanej i suchej mieszaniny soli. Na fot. 10.3 przedstawiono zdjęcie kryształów soli z odparowanego ługu pokryształacyjnego.



Fot. 10.3. Zdjęcie kryształów soli uzyskanych z odparowanego ługu pokryształacyjnego

Produkty uzyskane w wyniku badań laboratoryjnych procesu odsalania koncentratu solnego (woda destylowana oraz krystaliczny chlorek sodu) są wystarczająco wysokiej jakości, aby mogły zostać przeznaczone do zastosowań przemysłowych. Uzyskiwany ług pokryształacyjny może także zostać wykorzystany w przemyśle lub po dalszym odwodnieniu i krystalizacji możliwe jest uzyskanie wody destylowanej oraz chlorków wapnia i magnezu w postaci krystalicznej z niewielkimi domieszkami innych soli.

Wraz z wejściem w życie 23.01.2013 r. nowej ustawy o odpadach (Dz.U. z 2013, poz. 21, ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r.) pojawiła się możliwość zmiany kwalifikacji odpadów i uznania ich za produkty uboczne. Art. 10 cytowanej ustawy określa następujące warunki, jakie muszą zostać spełnione, aby dany przedmiot lub substancja, powstające w wyniku procesu produkcyjnego, zostały uznane za produkt uboczny:

- dalsze wykorzystanie przedmiotu lub substancji jest pewne;
- przedmiot lub substancja mogą być wykorzystywane bezpośrednio bez dalszego przetwarzania, innego niż normalna praktyka przemysłowa;
- dany przedmiot lub substancja są produkowane jako integralna część przedmiotu produkcyjnego;
- dany przedmiot lub substancja spełniają wszystkie istotne wymagania, w tym prawne, w zakresie produktu, ochrony środowiska oraz życia i zdrowia ludzi, dla określonego wykorzystania tych substancji lub przedmiotów i wykorzystanie takie nie doprowadzi do ogólnych negatywnych oddziaływań na środowisko, życie lub zdrowie ludzi.

Podmiot zainteresowany zmianą statusu odpadu powinien dokonać odpowiedniego zgłoszenia do marszałka województwa właściwego ze względu na miejsce wytworzenia tego produktu/substancji.

Na podstawie przeprowadzonych analiz, dzięki zastosowaniu wstępnego oczyszczenia wód z wypływu zwrotnego po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowych, uzyskany odpad powstały w wyniku ich odsalania metodą termiczną można przekwalifikować i uznać za produkt uboczny zgodnie z nową ustawą o odpadach (Dz.U. z 2013, poz. 21).

Głównymi produktami obróbki wyparnej i krystalizacji wstępnie oczyszczonych cieczy pozabiegowych po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) są odzyskana woda destylowana oraz odpady: szlam kotłowy (mieszanka soli, głównie wodorowęglanów i siarczanów), sól krystalizacyjna (NaCl z niewielkimi domieszkami innych soli) oraz ług pokryształizacyjny (tabela 10.6).

Sól (chlorek sodu) otrzymana podczas obróbki wyparnej i krystalizacji oczyszczonych cieczy pozabiegowych po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu A spełnia normę PN-86/C-84081/02 oraz wymagania Głównego Inspektora Sanitarnego dotyczące zawartości pierwiastków śladowych, tj. ołowiu, kadmu, rtęci, arsenu, cynku i miedzi. Sól ta może być wykorzystywana w przemyśle chemicznym, spożywczym, ciepłownictwie, farbiarstwie, garbarstwie oraz do zimowego utrzymania dróg. Produktem resztkowym (ług pokryształizacyjny) jest solanka chlorkowo-wapniowo-potasowo-sodowo-magnezowa, która może być surowcem do dalszej przeróbki, ale przede wszystkim doskonale nadaje się jako solanka do

zimowego utrzymania dróg. Wynika to z właściwości fizyko-chemicznych tego roztworu (braku zanieczyszczeń organicznych i ropopochodnych oraz niewielkich zawartości metali ciężkich) zgodnych z wytycznymi zimowego utrzymania dróg krajowych, które zostały wprowadzone przez generalnego dyrektora GDDKiA-IBDiM w 2006 r.

Tabela 10.6. Bilans masowy procesu termicznego odsalania 1 m³ koncentratu solanki uzyskanego ze wstępnie oczyszczonej próbki nr IV cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

	Jednostka	Koncentrat solny uzyskany z oczyszczonej cieczy pozabiegowej (próbka nr IV)
Masa 1 m ³ koncentratu solanki	[kg]	1382
Woda z odparowania	[kg]	350
Szlam kotłowy	[kg]	4,4
Sól NaCl	[kg]	179,5
ług pokryształizacyjny	[kg]	848,1 (61,4% _{wag.})
Suma produktów wyparynych	[kg]	533,9 (38,6% _{wag.})

11. Ocena możliwości ponownego wykorzystania oczyszczonej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu

W celu scharakteryzowania cieczy pozabiegowej (próbki nr I i nr IV) po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A), którą poddano procesom wstępnego oczyszczania, a następnie odsalania metodami membranowymi i termicznymi, wykonano analizy chemiczne.

Wyniki analiz, zestawione w tabeli 11.1, dowodzą, że oczyszczona ciecz pozabiegowa pozbawiona chlorków i innych zanieczyszczeń (TPH, BTEX, fenoli, SPCz anionowych oraz substancji organicznych mierzonych wskaźnikami: ChZT_(Cr), BZT₅, OWO) w pełni nadaje się do powtórnego zastosowania do sporządzania kolejnych partii płynów szczelinujących lub do innych celów technologicznych. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód i ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. z 2006 r. Nr 137, poz. 984), oczyszczona ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu zawiera zanieczyszczenia, których wartości nie przekraczają dopuszczalnych wskaźników określonych w rozporządzeniu.

Drugim wariantem w przypadku braku możliwości powtórnego wykorzystania cieczy pozabiegowej po przeprowadzonych procesach oczyszczania i odsalania jest jej odprowadzenie do wód powierzchniowych lub ziemi na podstawie uzyskanego zezwolenia wodnoprawnego.

Tabela 11.1. Zestawienie wyników analizy chemicznej wody oczyszczonej po kolejnych procesach zateżenia/odzysku cieczy pozabiegowej (próbki nr I i nr IV) po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A)

Oznaczenie	Jednostka	Woda oczyszczona odzyskana po procesie:			Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. Dz.U. z 2006 r., Nr 137
		elektrodializy ED (próbka nr I cieczy pozabiegowej)	odwróconej osmozy RO (próbka nr IV cieczy pozabiegowej)	termicznego odsalania (próbka nr IV po zateżeniu na RO)	
pH		7,62±0,2	7,85±0,2	7,51±0,2	6,5–9
Zawiesiny ogólne	[mg/dm ³]	1,5±0,009	1,3±0,008	0,8±0,006	35
ChZT _(Cr)	[mg/dm ³]	27±1,20	31±1,45	25±0,83	125
BZT ₅	[mg/dm ³]	19±0,61	22±0,74	14±0,44	25
OWO	[mg/dm ³]	16±0,50	18±0,58	13±0,38	30
TPH	[mg/dm ³]	0,6±0,03	0,8±0,04	0,5±0,03	15
BTEX	[mg/dm ³]	n.s.	n.s.	n.s.	0,1
SPCz anionowe	[mg/dm ³]	0,50±0,02	0,65±0,03	0,44±0,02	5,0
SPCz niejonowe	[mg/dm ³]	n.s.	n.s.	n.s.	10,0
Zawartość chlorków Cl ⁻	[mg/dm ³]	345±13	468±18	283±11	1 000
Zawartość siarczanów SO ₄ ²⁻	[mg/dm ³]	21±0,74	26±0,98	9,5±0,08	500
Zawartość wodorowęglanów HCO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	36±1,52	29±1,02	17±0,85	–
Zawartość azotanów NO ₃ ⁻	[mg/dm ³]	0,47±0,03	0,24±0,02	0,21±0,01	30,0

Oznaczenie	Jednostka	Woda oczyszczona odzyskana po procesie:			Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. Dz.U. z 2006 r., Nr 137
		elektrodializy ED (próbka nr I cieczy pozabiegowej)	odwróconej osmozy RO (próbka nr IV cieczy pozabiegowej)	termicznego odsalania (próbka nr IV po załężeniu na RO)	
Zawartość jonu amonowego NH_4^+	[mg/dm ³]	0,45±0,03	0,38±0,03	0,29±0,02	10,0
Zawartość fosforanów PO_4^{3-}	[mg/dm ³]	0,57±0,04	0,49±0,03	0,33±0,02	2,0±
Zawartość sodu Na^+	[mg/dm ³]	116±5,6	135±6,9	86±3,8	800
Zawartość potasu K^+	[mg/dm ³]	48±1,51	41±1,2	29±0,92	80
Zawartość wapnia Ca^{2+}	[mg/dm ³]	43±1,33	36±1,01	25±0,83	–
Zawartość magnezu Mg^{2+}	[mg/dm ³]	15±0,45	23±0,68	18±0,45	–
Zawartość żelaza ogólnego Fe_{og}	[mg/dm ³]	0,15±0,25	0,09±0,02	0,05±0,01	10,0
Zawartość manganu Mn^{2+}	[mg/dm ³]	0,02±0,005	0,01±0,001	0,01±0,001	–
Zawartość miedzi Cu	[mg/dm ³]	0,001±0,0005	0,009±0,002	0,003±0,001	0,5
Zawartość ołowiu Pb	[mg/dm ³]	n.s.	0,002±0,001	0,001±0,0005	0,5
Zawartość rtęci Hg	[µg/dm ³]	n.s.	n.s.	n.s.	0,5
Zawartość cynku Zn	[mg/dm ³]	0,002±0,001	0,002±0,001	0,001±0,0005	2,0
Zawartość cyny Sn	[mg/dm ³]	n.s.	0,001±0,0005	n.s.	2,0
Zawartość chromu Cr	[mg/dm ³]	0,001±0,0004	0,001±0,0003	n.s.	0,5

Oznaczenie	Jednostka	Woda oczyszczona odzyskana po procesie:			Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. Dz.U. z 2006 r., Nr 137
		elektrodializy ED (próbka nr I cieczy pozabiegowej)	odwróconej osmozy RO (próbka nr IV cieczy pozabiegowej)	termicznego odsalania (próbka nr IV po załężeniu na RO)	
Zawartość niklu Ni	[mg/dm ³]	n.s.	0,001±0,0002	n.s.	0,1
Zawartość kobaltu Co	[mg/dm ³]	n.s.	0,002±0,001	0,001±0,0001	1,0
Zawartość kadmu Cd	[mg/dm ³]	n.s.	n.s.	n.s.	0,2
Zawartość arsenu As	[mg/dm ³]	n.s.	n.s.	n.s.	0,1
Zawartość strontu Sr	[mg/dm ³]	0,026±0,0012	0,038±0,0021	0,017±0,008	–
Zawartość baru Ba	[mg/dm ³]	0,064±0,0034	0,095±0,0035		3,0
Zawartość wanadu V	[mg/dm ³]	n.s.	n.s.	n.s.	2,0
Zawartość krzemu Si	[mg/dm ³]	0,314±0,015	0,254±0,011	0,118±0,007	–
Zawartość glinu Al	[mg/dm ³]	0,022±0,0014	0,033±0,006	0,024±0,005	3,0

12. Warianty rozwiązań technologicznych oczyszczania i powtórnego zagospodarowania cieczy zabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowych

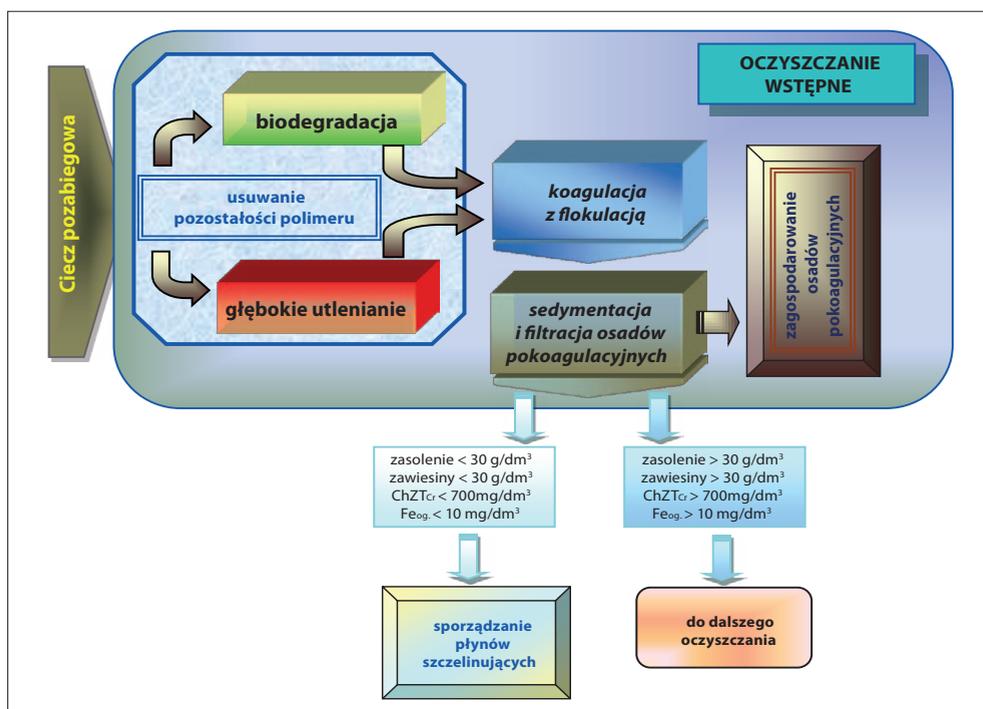
Przeprowadzenie zabiegu hydraulicznego szczelinowania poziomych odcinków odwiertów w formacjach łupkowych wymaga użycia dużych ilości wody. Po zakończeniu zabiegu szczelinowania ciecz pozabiegowa jest częściowo odzyskiwana. W związku z dużym obciążeniem wydobytej cieczy pozabiegowej substancjami rozpuszczonymi, substancjami organicznymi, substancjami ropopochodnymi, zawiesinami oraz innymi substancjami – składnikami płynu szczelinującego – nie jest możliwe odpuszczanie jej do cieków powierzchniowych i ziemi ani bezpośrednie wykorzystanie do celów technologicznych (sporządzania kolejnych partii płynów szczelinujących).

W związku z tym ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu powinna zostać zgromadzona w zbiornikach (najczęściej odpowiednio izolowanych zbiornikach ziemnych ze względu na duże objętości odzyskiwanej cieczy), a następnie we właściwy sposób oczyszczona. W związku z obecnością w cieczy różnych grup zanieczyszczeń konieczne jest przeprowadzenie całego cyklu oczyszczania, począwszy od wstępnych procesów oczyszczania (rys. 12.1) obejmujących usuwanie pozostałości polimeru, koagulację z flokulacją, sedymentację i filtrację osadów, poprzez ewentualne procesy doczyszczania metodami mikrobiologicznymi lub na węglu aktywnym, procesy zateżnienia solanek z odzyskiem wody, aż po procesy odsalania termicznego pozwalające na uzyskanie końcowych produktów w postaci soli krystalicznej oraz ługu pokryształizacyjnego i oczyszczonej wody (rys. 12.2).

W projekcie technologicznym zabiegu hydraulicznego szczelinowania powinny być sprecyzowane m.in. wymagania dotyczące jakości wody wykorzystywanej do jego sporzą-

dzania płynu szczelinującego, a w szczególności graniczne wartości: zasolenia (zawartość chlorków) – uzależnionego od rodzaju stosowanego polimeru i metody jego sieciowania, zawiesin, żelaza, substancji organicznych (jeśli przeszkadzają w procesie sporządzania płynu szczelinującego) i inne.

Ciecze pozabiegowe odbierane po zabiegu hydraulicznego szczelinowania zawierają w swym składzie resztkowe pozostałości polimeru, które należy usunąć zarówno przed zastosowaniem metod wstępnego oczyszczania, jak i przed ewentualnym bezpośrednim wykorzystaniem do sporządzania kolejnych partii płynu zabiegowego. Do usunięcia pozostałości polimeru mogą zostać zastosowane metody biologicznego rozkładu, polegające na zastosowaniu w kontrolowanych warunkach biopreparatu odpowiednio dobranego do rodzaju polimeru i innych parametrów wody. Drugim wariantem procesu usuwania pozostałości polimeru są metody chemiczne oparte na głębokim utlenianiu z zastosowaniem silnych utleniaczy (perhydrolu, podchlorynu sodu i innych).



Rys. 12.1. Wariantowy schemat procesów oczyszczania wstępnej cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowych

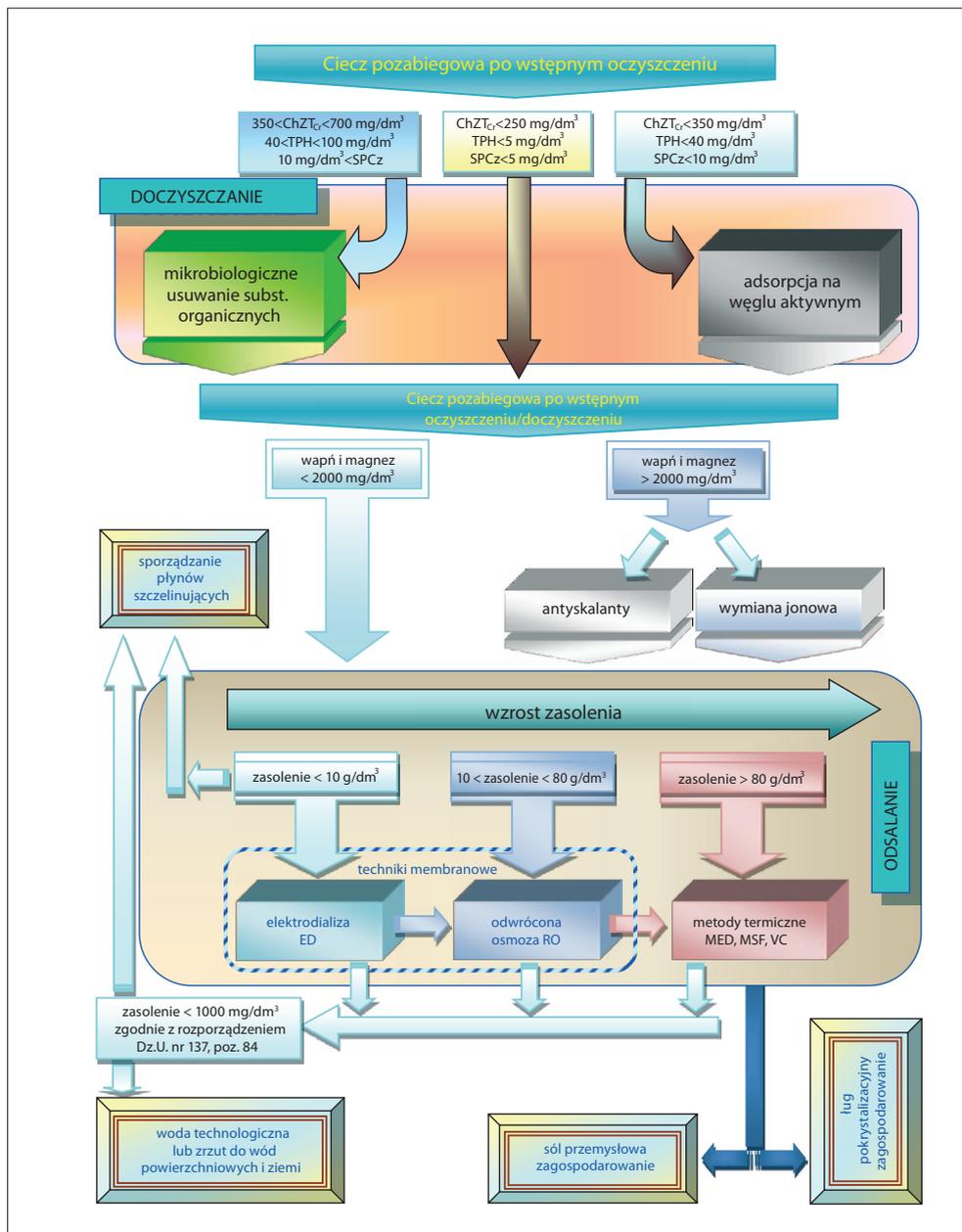
W celu usunięcia zarówno zdegradowanych pozostałości polimeru, jak i zawiesin oraz innych zanieczyszczeń należy zastosować standardowe metody oczyszczania, tzn. koagulację z flokulacją oraz sedymentację i filtrację osadów pokoagulacyjnych. W celu uzyskania odpowiednio wysokiej efektywności procesów konieczny jest indywidualny dobór rodzajów i dawek środków chemicznych oraz warunków i parametrów procesów sedymentacji i filtracji.

W zależności od stopnia zasolenia cieczy pozabiegowej wstępnie oczyszczoną ciecz można powtórnie wykorzystać do sporządzania płynów szczelinujących (w zależności od wymogów technologicznych sporządzania płynu) lub poddać dalszym procesom oczyszczania i odsalania. Na podstawie danych literaturowych [168] na ogół wartość zasolenia na poziomie 30 g/dm^3 przyjmuje się jako zawartość graniczną umożliwiającą sporządzanie płynów szczelinujących (rys. 12.1). Wartość zasolenia może kształtować się na niższym poziomie w przypadku wykorzystania polimerów nietolerujących tak wysokiej zawartości soli. W przypadku wyższego zasolenia wstępnie oczyszczoną ciecz pozabiegową należy poddać dalszym procesom oczyszczania obejmującym przygotowanie (doczyszczanie) cieczy do zateżenia technikami membranowymi i odsalania metodami termicznymi.

Obecność w cieczy pozabiegowej po wstępnym oczyszczeniu substancji organicznych (wyrażonych wskaźnikiem $\text{ChZT}_{(Cr)}$), związków ropopochodnych (TPH), substancji powierzchniowo czynnych, fenoli, WWA itp. może niekorzystnie wpływać na przebieg zaawansowanych technologicznie membranowych i termicznych procesów odsalania. Z tego względu konieczne jest przeprowadzenie doczyszczania, które może zostać zrealizowane poprzez zastosowanie metod biologicznych opartych na wykorzystaniu biopreparatów (w tym również sporządzonych z mikroorganizmów autochtonicznych) lub metod sorpcyjnych (np. adsorpcja na węglu aktywnym) (rys. 12.2 – doczyszczanie).

Po usunięciu zanieczyszczeń organicznych i ewentualnie obniżeniu zawartości metali ciężkich, kolejnym etapem procesu oczyszczania jest przygotowanie cieczy do odsalania z wykorzystaniem procesów membranowych (elektrodializa i odwrócona osmoza). Realizowane jest to przez zastosowanie antyskalantów lub usunięcie wapnia i magnezu w procesie wymiany jonowej, co pozwala na ograniczenie negatywnego wpływu tych jonów na procesy membranowe.

Tak przygotowana ciecz pozabiegowa może zostać skierowana do odsalania. W ramach procesu odsalania można wyróżnić trzy główne techniki, pozwalające na stopniowy odzysk oczyszczonej wody i zateżenie solanki w zależności od wyjściowego zasolenia. Przy niskim zasoleniu, nieprzekraczającym 10 g/dm^3 , najbardziej ekonomiczną i skuteczną metodą jest elektrodializa (ED). Etap ten pozwala na uzyskanie oczyszczonej wody (na poziomie do 80%) oraz zateżonej solanki.



Rys. 12.2. Wariantowy schemat procesów doczyszczenia i odsalania wstępnie oczyszczonych cieczy pozabiegowych po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowych

Powszechnie stosowanymi metodami odzysku wody z solanek o zasoleniu w zakresie od 10 do 50 g/dm³ jest odwrócona osmoza (RO). Badania procesu odsalania techniką membranową (opisane w rozdziale 8) przeprowadzone zostały na membranach produkcji firmy Toray (Japonia), ze względu na najlepsze parametry wytrzymałościowe i konstrukcyjne oraz wysoką sprawność odsalania oferowanych modułów spośród dostępnych na rynku. W wyniku przeprowadzenia procesu RO otrzymuje się do 85% wody oczyszczonej oraz zatężoną solankę, którą należy skierować do dalszego oczyszczania w procesach termicznych.

Metody termiczne są najbardziej wymagające pod względem energetycznym, ale najbardziej ekonomiczne przy odsalaniu wód o zasoleniu powyżej 80 g/dm³ oraz zatężonych solanek po procesach RO. W wyniku przebiegu procesów termicznego odsalania i krystalizacji uzyskuje się oczyszczoną wodę, sól krystaliczną (chlorek sodu), ług pokrystaliczny oraz niewielkie ilości kamienia kotłowego.

Uzyskiwana na poszczególnych stopniach procesu odsalania woda oczyszczona może zostać przeznaczona do sporządzania kolejnych partii płynu szczelinującego lub wykorzystania w innych procesach technologicznych. Poziome wartości wskaźników zanieczyszczeń w oczyszczonej wodzie pozwala także na jej zrzut do wód i ziemi zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 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. z 2006 r., Nr 137, poz. 984).

Odpad w postaci ługu pokrystalizacyjnego uzyskiwany w procesie odsalania termicznego może zostać przekwalifikowany na produkt uboczny na podstawie obowiązującej ustawy o odpadach (Dz.U. z 2013 r., poz. 21, z dnia 14 grudnia 2012 r.) i zostać wykorzystany jako środek do zimowego utrzymania dróg.

13. Podsumowanie

1.

Analiza zagrożeń środowiskowych dowodzi, że sumaryczny wpływ pozyskania gazu z formacji łupkowych na środowisko jest znacznie większy w porównaniu z pracami prowadzonymi podczas pozyskiwania gazu ze złóż konwencjonalnych.

Zabiegi hydraulicznego szczelinowania wykonywane w formacjach łupkowych, ze względu na dużo większą skalę, generują znaczne ilości ciekłych odpadów, które należy w racjonalny sposób zagospodarować. Optymalnym rozwiązaniem tego problemu jest powtórne wykorzystanie cieczy pozabiegowych po hydraulicznym szczelinowaniu do sporządzania płynów do kolejnych zabiegów szczelinowania. Wymaga to zastosowania metod wstępnego oczyszczania, a następnie odsalania z wykorzystaniem technologii charakteryzujących się efektywnością ekonomiczną i dbałością o środowisko naturalne. Dzięki takiemu podejściu do problemu zagospodarowania ograniczone zostają także obciążenia środowiska substancjami odpadowymi uzyskiwanymi po zabiegach hydraulicznego szczelinowania.

2.

Analizy fizyko-chemiczne obejmujące m.in. oznaczenie zawartości substancji rozpuszczonych (w tym chlorków), substancji organicznych (wskaźniki ChZT_(Cr), BZT₅, OWO), substancji ropopochodnych (TPH), węglowodorów aromatycznych (BTEX, WWA), fenoli, środków powierzchniowo czynnych (SPCz), metali ciężkich itp. w połączeniu z przeprowadzonymi analizami toksykologicznymi z wykorzystaniem testów nowej generacji (Microtox, MARA, Daphtoxkit F magna, Thamnotoxkit F) pozwalają w pełni ocenić potencjalny wpływ na środowisko zarówno płynów szczelinujących i ich poszczególnych składników, jak również cieczy pozabiegowych po hydraulicznym szczelinowaniu formacji łupkowych.

3.

Analiza toksykologiczna głównych składników wykorzystywanych do sporządzania płynów szczelinujących wykazała, że:

- polimery w stężeniach stosowanych do sporządzania płynów nie wykazują toksycznego wpływu na organizmy żywe wykorzystywane w testach toksykologicznych (brak możliwości wyznaczenia EC_{50}),
- środki sieciujące charakteryzują się wysoką toksycznością (testy: Microtox TU > 180, MARA TU = 300, Daphtokit TU = 91, Thamnotokit TU = 133), co pozwala na zaklasyfikowanie środków do grupy substancji wysoko toksycznych,
- środki redukujące opory przepływu charakteryzują się wysoką toksycznością (Microtox TU > 167, MARA TU = 181, Daphtokit TU = 95, Thamnotokit TU = 118), co pozwala na zaklasyfikowanie środków do grupy substancji wysoko toksycznych,
- środki do łamania struktury polimeru (Microtox TU > 105, MARA TU = 117, Daphtokit TU = 77, Thamnotokit TU = 87) zostały także zaklasyfikowane do grupy substancji wysoko toksycznych.

4.

Analiza fizykochemiczna płynu szczelinującego sporządzonego na bazie polimeru HPG (hydroksypropyloguaru) wykazała, że zawiera on śladowe ilości substancji szkodliwych dla środowiska. Charakteryzuje się jedynie podwyższoną zawartością substancji organicznych (podwyższone wskaźniki $ChZT_{(Cr)}$ na poziomie $7000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ i BZT_5 na poziomie $800 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$). Analiza toksykologiczna wykazała, że płyn szczelinujący nie posiada własności toksycznych dla organizmów żywych.

5.

Analiza cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu z odwiertu (A) (4 próbki cieczy pobrane w trakcie wywoływania odwiertu) wskazuje, że zawartość substancji rozpuszczonych (w szczególności chlorków od $10\,500$ do $39\,800 \text{ mg}/\text{dm}^3$) wzrasta wraz ze wzrostem objętości wydobytej cieczy. Odnotowano także wzrost zapotrzebowania na tlen ($ChZT_{(Cr)}$: z 5000 do $8000 \text{ mg}/\text{dm}^3$, BZT_5 : z 400 do $800 \text{ mg}/\text{dm}^3$, TPH: z 85 do $185 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Przeprowadzona analiza toksykologiczna wykazała, że wraz ze wzrostem zawartości zanieczyszczeń wzrastały własności toksyczne wydobytych cieczy pozabiegowych. Wszystkie analizowane pod kątem określenia toksyczności próbki cieczy pozabiegowej zostały zaklasyfikowane do grupy substancji o niskiej toksyczności.

6.

Ciecz zabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu o niskim zasoleniu (spełniająca wymogi technologiczne określone w projekcie sporządzenia płynu szczelinującego) może zostać powtórnie wykorzystana do sporządzenia płynu do hydraulicznego szczelinowania jedynie po usunięciu resztkowych pozostałości polimeru oraz przeprowadzeniu wstępnego oczyszczania metodami klasycznymi.

Do usunięcia pozostałości polimeru z cieczy zabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu można zastosować metody biologiczne wykorzystujące biopreparaty komercyjne (np. Frac-Bac i Gum-Bac) lub metody głębokiego utleniania z wykorzystaniem silnych utleniaczy (np. perhydrołu, chloranów itp.).

Wstępne oczyszczanie cieczy zabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu, jak wykazały przeprowadzone badania laboratoryjne, może być realizowane metodą koagulacji (zastosowanie nowoczesnych koagulantów – chlorków poliglinu PAX-16) połączonej z flokulacją (efektywny środek flokulujący Stabpol-K), po której następuje oddzielenie osadów pokoagulacyjnych na drodze sedimentacji i filtracji.

7.

Wysokie zasolenie cieczy zabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu powoduje konieczność zastosowania metod odsalania w celu uzyskania wody do powtórnego wykorzystania. Zgodnie z wymogami technologicznymi procesów odsalania (metodami membranowymi i termicznymi), w celu zagwarantowania wysokiej efektywności i bezawaryjności pracy instalacji należy przeprowadzić proces doczyszczania cieczy zabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu po przeprowadzeniu wstępnego oczyszczania. Usunięcie substancji ropopochodnych (TPH, BTEX), substancji organicznych (mierzonych wskaźnikami ChZT_(Cr), BZT₅ i OWO) oraz SPCz można zrealizować (co potwierdziły przeprowadzone badania laboratoryjne) metodą biologiczną z wykorzystaniem biopreparatu sporządzonego z bakterii autochtonicznych i wzbogaconego o niepatogenne gatunki drożdży.

W celu pełniejszego usunięcia substancji organicznych (w tym detergentów i fenoli) oraz metali ciężkich można zastosować metody adsorpcyjne z wykorzystaniem węgla aktywnych – w przeprowadzonych badaniach laboratoryjnych wytypowano węgle AG-5 i WD-12.

8.

Ciecz pozabiegowa po hydraulicznym szczelinowaniu, wstępnie oczyszczona i doczyszczona metodami biologicznymi i sorpcyjnymi, może zostać poddana membranowym procesom odsalania/zatężania. Partie cieczy zabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu o niskiej zawartości soli ($< 10 \text{ g/dm}^3$) mogą zostać poddane oczyszczaniu metodą elektro-

dializy, która umożliwia częściowe odzyskanie czystej wody i zatężonej solanki. Badania laboratoryjne prowadzone na próbce nr I pobranej w początkowej fazie odbioru cieczy pozabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu (A) pozwoliły na określenie wskaźników prowadzenia procesu odsalania elektrodialitycznego.

Dalszym etapem odsalania/zatężania cieczy pozabiegowej o wyższym stopniu zasolenia (na poziomie 20–50 g/dm³) jest technika odwróconej osmozy (RO). Przed przystąpieniem do odsalania cieczy metodą odwróconej osmozy należy, w przypadku wysokiej zawartości jonów wapnia i magnezu oraz krzemionki, zastosować metody ich maskowania (dozowanie antyskalantów) w celu zahamowania niekorzystnych zjawisk zachodzących na membranie. Badania procesu przeprowadzono na wstępnie oczyszczonej próbce nr IV cieczy zabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu o zawartości chlorków na poziomie 40 g/dm³. Określono optymalne warunki prowadzenia procesu na instalacji dwustopniowej (7 modułów) na wytypowanych membranach (producent – Toray).

9.

Kolejnym etapem odsalania zatężonych wód solankowych pozostałych po procesie RO oraz cieczy pozabiegowych po hydraulicznym szczelinowaniu o dużym zasoleniu jest zastosowanie metod termicznych (MED, MSF, VC). Jest to końcowy etap odsalania, w którym oprócz oczyszczonej wody uzyskuje się sól krystaliczną (chlorek sodu), ług pokryształizacyjny oraz niewielkie ilości kamienia kotłowego. Przeprowadzone badania laboratoryjne na zatężonych solankach (z próbki nr IV cieczy pozabiegowej) po procesie odwróconej osmozy wykazały, że uzyskana oczyszczona woda spełnia wymagania zarówno do powtórnego użycia przy sporządzaniu płynów szczelinujących, jak również wymagania administracyjne do odprowadzenia do wód powierzchniowych i ziemi. Sól (chlorek sodu) uzyskana jako główny produkt krystalizacji jest pełnowartościowym produktem do zastosowań przemysłowych – spełnia normę PN-86/C-84081/02 oraz wymagania GIS dotyczące zawartości pierwiastków śladowych (Pb, Cd, Hg, As, Zn, Cu). Drugim końcowym produktem jest ług pokryształizacyjny zawierający głównie chlorki wapnia, magnezu, potasu i sodu. Może on stanowić półprodukt do dalszej przeróbki, a przede wszystkim nadaje się do wykorzystania jako solanka do zimowego utrzymania dróg.

10.

Dzięki postępowi technicznemu oraz zaproponowanym sposobom zagospodarowania cieczy zabiegowej po hydraulicznym szczelinowaniu można w znacznym stopniu ograniczyć niekorzystny wpływ przemysłu naftowego na środowisko naturalne, jednakże należy

mieć pełną świadomość możliwych zagrożeń stwarzanych na poszczególnych etapach poszukiwania, udostępniania i eksploatacji gazu z formacji łupkowych.

Obecnie trwają prace poszukiwawcze złóż gazu łupkowego, koncesjodawcy analizują wyniki badań w celu udokumentowania zasobów. Jest to dobry czas na podjęcie prac badawczych, kluczowych w kontekście bezpiecznej dla środowiska eksploatacji gazu z formacji łupkowych.

14. Literatura

- [1] Smith M.: *Shale Gas Development in the U.S.* Interstate Oil & Gas Compact Commission, 2010.
- [2] Arthur J. D., Bohm B., Coughlin B. J., Layne M.: *Evaluating the Environmental Implications of Hydraulic Fracturing in Shale Gas Reservoirs.* ALL Consulting, 2008.
- [3] Kasza P.: *Zabiegi hydraulicznego szczelinowania w formacjach łupkowych.* Nafta-Gaz, 12, s. 871–874, 2011.
- [4] Lewis G., Shith T., Perry K. F., Poprawa P.: *Gaz niekonwencjonalny-szansa dla Polski i Europy? Analiza i rekomendacje. Podstawowe informacje – Technologia, Zasoby i Bezpieczeństwo. Wpływ poszukiwań i wydobycia gazu niekonwencjonalnego na środowisko naturalne.* Instytut Kościuszki, 2011.
- [5] Macuda J., Hadro J., Łukańko Ł.: *Środowiskowe implikacje gazu łupkowego.* Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie WUG, 6, s. 4–10, 2011.
- [6] Steliga T., Jakubowicz P., Uliasz M.: *Ochrona środowiska podczas udostępniania i eksploatacji gazu ziemnego z formacji łupkowych,* [W:] Praca Naukowa INiG, 183, Rzeczpospolita łupkowa – Studium wiedzy o gazie łupkowym, rozdział XII, s. 273–296, 2012.
- [7] EPA/601/R-12/011, *Progress Report. Study of the Potential Impacts Hydraulic Fracturing on Drinking Water Resources.* US Environmental Protection Agency Office of Research Development, Washington, DC, 2012.
- [8] Chong K., Grieser W. V., Passman A., Tamayo C. H., Modelan D. N., Burke B. A.: *Completions Guide Book to Shale-Play Development: A Review of Successful Approaches Towards Shale-Play Stimulation in the Last Two Decades.* CSUG/SPE 133 874, 2010.
- [9] Arthur J. D., Coughlin B. J., Bohm B. K.: *Summary of Environmental Issues, Mitigation Strategies, and Regulatory Challenges Associated With Shale Gas Development in*

- the United States and Applicability to Development and Operations in Canada*. Canadian Society for Unconventional Gas, SPE 138977, 2010.
- [10] Arthur J. D., Bohm B., Layne M.: *Considerations for Development of Marcellus Shale Gas*. World Oil, July 2009.
- [11] Arthur J. D., Bohm B., Layne M.: *Hydraulic Fracturing Consideration for Natural Gas Wells of the Marcellus Shale*, ALL Consulting, The Ground Water Protection Council 2008 Annual Forum, Cincinnati, Ohio, 21–24 września, 2008.
- [12] Arthur J. D., Langhus B. G., Patel Ch.: *Technical Summary of Oil & Gas Produced Water Treatment Technologies*. ALL Consulting, LLC, 2005.
- [13] *Modern Shale Gas Development in the United States: A Primer*. Ground Water Protection Council, ALL Consulting, 2009.
- [14] Butcher M.: *Marcellus Water Sourcing and Logistics*. Materiały konferencyjne, EQT Production, 13–14 kwietnia, 2012.
- [15] Yeager B.: *ECA's Waterline Project*. Prezentacja na konferencji: "Examining Cutting Edge Technologies and Best Practices to Optimize Water Sourcing, Maximize Re-Use & Efficiency Manage Flowback Water in Shale Gas Production", Canonsburg, Pennsylvania, 13–14 kwietnia, 2011.
- [16] Vazquez O., Mehta R., Mackay E. J., Linares-Samaniego S., Jordan M. M., Fido J.: *Post-frac Flowback Water Chemistry Matching in a Shale Development*. Society of Petroleum Engineers, SPE 138977, 2010.
- [17] Grzybek I.: *Techniczne i środowiskowe aspekty pozyskania gazu łupkowego*. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie WUG, Nr 6, 2011.
- [18] Gupta D. V. S., Carmin P.: *Fracturing Fluid for Extreme Temperature Conditions is Just as Easy as the Rest*. SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, 2011.
- [19] Kakadjian S., Hamlat Y. A., Thompson J. E., Torres R., Trabelsi S., Zamora F.: *Stable Fracturing Fluids from Produced Waste Water*. Society of Petroleum Engineers, SPE 138977, 2010.
- [20] Wattenbarger, R. A., Alkough A. B.: *New Advances in Shale Reservoir Analysis Using Flowback Data*. Society of Petroleum Engineers, SPE-165721-MS, 2013.
- [21] Skousen J., Ziemkiewicz P.: *Uwagi nt. rewitalizacji placów wiertniczych formacji Marcellus Shale w Zachodniej Wirginii (USA)*. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie WUG, 6, 29, 2011.
- [22] Pappo J., Blauch M., Grottenthaler D.: *Cabot Gas Well Treated With 100% reused Frac Fluid*. Superior Well Services, 2010.
- [23] Steliga T., Uliasz M.: *Wybrane zagadnienia środowiskowe podczas poszukiwania, udostępniania i eksploatacji gazu ziemnego z formacji łupkowych*. Nafta-Gaz, 5, s. 273–283, 2012.

- [24] Zhou H., Smith D. W.: *Advanced technologies in water and wastewater treatment*. J. Environ. Sci, 1, pp. 359–387, 2002.
- [25] Tsiourtis N. X.: *Desalination and the environment*. Desalination 141, pp. 223–236, 2001.
- [26] AQUA-PURE Ventures, *Through Fountain Quail, Sees Shale Gas Play as Turning The Corner*. Environmental Business Journal, vol. XXIII, no 11, 2010.
- [27] Bujakowski W., Tomaszewska B.: *Zarys problematyki wodno-środowiskowej w aspekcie technologii eksploatacji gazu łupkowego*. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie, WUG, 6, 2011.
- [28] Larson B., Dwyer J., Tomas-Benke B.: *Integrated Water Management Case Study for Unconventional Gas and Oil Operations*. Materiały konferencyjne, Pioneer Natural Resources & CH2M Hill, 13–14 kwietnia 2011.
- [29] Mezher T., Fath H., Abbas Z., Khaled A.: *Techno-economic assessment and environmental impacts of desalination technologies*. Desalination, No 266, 2011.
- [30] OPUS™ Technology, *Optimized Pretreatment and Unique Separation (OPUSTM)*. Velia Water Solutions & Technologies, <http://www.veoliawaterst.com/opus/en/>
- [31] Richardson N.: *Evaluating Recycling Technology Options Against Treatment Objectives to Determine Long Term Cost Effectiveness*, Materiały konferencyjne, Trilogy, Avara, 13–14 kwietnia, 2011.
- [32] Dore M. H. I.: *Forecasting the economic costs of desalination technology*. Desalination, 172, pp. 207–214, 2005.
- [33] Praneeth K., Manjunath D., Bhargawa S. K., Tardio J., Sridhar S.: *Economical treatment of reverse osmosis reject of textile industry effluent by electro dialysis – evaporation integrated process*. Desalination 333, pp. 82–91, 2014.
- [34] Ghaffour N., Missimer T. M., Amy G. L.: *Technical review and evaluation of the economics of water desalination Current and future challenges for better water supply sustainability*. Desalination 309, pp. 197–297, 2013.
- [35] Strathmann H.: *Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities*. AIChE Journal, 47/5, pp. 1077–1087, 2001.
- [36] Pilat B.: *Practice of water desalination by electro dialysis*. Desalination, 139, pp. 385–392, 2001.
- [37] Morillo J., Usero J., Rosado D., EL Bakouri H., Rianza A., Bernaola F.-J.: *Comparative study of brine management for desalination plants*. Desalination 336, pp. 32–49, 2014.
- [38] Bodzek M., Konieczny K.: *Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody*. Oficyna wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz, 2005.

- [39] Kurihara M., Yamamura H., Nakanishi T., Jinno S.: *Operation and reliability of very high-recovery seawater desalination technologies by brine conversion two-stage RO desalination system*. Desalination, 138, pp. 191–199, 2001.
- [40] Pandian S., Katha A. R., Moon J. H., Kalake S. M., Han S.: *Exploring the additives on polyamide membrane surface for seawater desalination functional tools*. Desalination, 167, pp. 28–36, 2015.
- [41] Matin A., Shafi H. Z., Khan Z., Khaled M., Yang R., Cleason K., Rehman F.: *Surface modification of seawater desalination reverse osmosis membranes: Characterization studies & performance evaluation*. Desalination, 143, pp. 128–139, 2014.
- [42] Peñate B., García-Rodríguez L.: *Current trends future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology*. Desalination, 284, pp. 1–8, 2012.
- [43] Einav R., Harussi K., Perry D.: *The footprint of the desalination processes on the environment*. Desalination, 152, pp. 141–154, 2002.
- [44] Piątkiewicz W.: *Wybrane aspekty projektowania membranowych instalacji filtracyjnych o przepływie krzyżowym*. Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom, 2012.
- [45] Xu T.: *Ion-exchange membranes, State of their development and perspective*. Journal of Membrane Science, 263, pp. 1–29, 2005.
- [46] Wiśniewski J. A., Kabsch-Korbutowicz M., Łakomska S.: *Donnan dialysis and electrodialysis as viable options for removing bromates from natural water*. Desalination, 281, pp. 257–262, 2015.
- [47] Kwon K., Han J., Ho- Park B., Shin Y., Kim D.: *Brine recovery using reverse electrodialysis in membrane – based desalination processes*. Desalination, 362, pp. 1–10, 2015.
- [48] Turek M.: *Dual-purpose desalination-salt production electrodialysis*. Desalination, 153, pp. 370–381, 2003.
- [49] Demircioglu M., Kabay N., Kurucaovali I., Ersoz E.: *Demineralization by electrodialysis (ED)-separation performance and cost comparison for monovalent salts*. Desalination, 153, pp. 329–331, 2002.
- [50] Tanaka Y.: *A computer simulation of feed and bleed ion exchange membrane electrodialysis for desalination of saline water*. Desalination, 254, pp. 99–107, 2010.
- [51] Tanaka Y.: *Ion-exchange membrane electrodialysis program and its application to multi-stage continuous saline water desalination*. Desalination, 301, pp. 10–25, 2012.
- [52] Tanaka Y.: *Development of computer simulation program of feed-and-bleed ion-exchange membrane electrodialysis for saline water desalination*. Desalination, 342, pp. 126–138, 2014.

- [53] Korngold E., Aronov L., Belayev N., Kock K.: *Electrodialysis with brine solutions oversaturated with calcium sulfate*, Desalination, 172, pp. 63–75, 2005.
- [54] Galama A. H., Saakes M., Bruning H., Rijnaarts H. H. M., Post W. J.: *Seawater pre-desalination with electrodialysis*. Desalination, 147, pp. 61–69, 2014.
- [55] McGovern R. K., Zubair S. H., Lienhard V.: *The cost effectiveness of electrodialysis for diverse salinity applications*. Desalination, 148, pp. 57–65, 2014.
- [56] Lee H., Choi J., Cho J., Moon S.: *Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis*. Journal of Membrane Science, 203, pp. 115–126, 2002.
- [57] Lee H., Kim D.: *Characterization of anion exchange membranes with natural organic matter (NOM) during electrodialysis*. Desalination, 151, pp. 43–52, 2003.
- [58] Guo H.; Xiao L., Yu S., Yang H., Hu J., Liu G., Tang Y.: *Analysis of anion exchange membrane fouling mechanism caused by anion polyacrylamide in electrodialysis*. Desalination, 151, pp. 43–52, 2014.
- [59] *Water Treatment Catalogue and Decision Tool, Water Treatment Technology Fact Sheet, Electrodialysis*, ALL Consulting, 2010.
- [60] Cooley H., Gleick P. H., Wolff G.: *Desalination, with a grain of salt: A California perspective*. Pacific Institute, 2006.
- [61] Buros O. K.: *The ABC of desalting*. International Desalination Association, 2000.
- [62] Wu H., Li Y., Chen J.: *Research on an evaporator – condenser-separated mechanical vapor compression system*. Desalination, 324, pp. 65–71, 2013.
- [63] Tomaszewska M.: *Destylacja membranowa*. Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, Nr 531, 1996.
- [64] Lattemann S., Hopner T.: *Environmental impact and impact assessment of seawater desalination*. Desalination, 220, pp. 1–15, 2008.
- [65] Heins W., and Peterson D.: *Use of Evaporation for Heavy Oil Produced Water Treatment*. Materiały konferencyjne: 4th Canadian International Petroleum Conference held in Calgary, Kanada, czerwiec 2003.
- [66] Loganathan K., Chelme-Ayala P., Gamal El-Din M.: *Treatment of basal water using a hybrid electrodialysis reversal- reverse osmosis system combined with a low – temperature crystallizer for near-zero liquid discharge*. Desalination, 363, pp. 92–98, 2015.
- [67] Kluk D.: *Zastosowanie chromatografii jonowej do analizowania próbek środowiskowych*, Nafta-Gaz, 1, s. 46–56, 2014.
- [68] Steliga T., Jakubowicz P., Kapusta P.: *Changes in toxicity during treatment of wastewater from oil plant contaminated with petroleum hydrocarbons*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, DOI: 10.1000/1jctb.4442 Published online in Wiley Online Library, 2014.

- [69] Steliga T., Jakubowicz P., Kapusta P.: *Changes in toxicity during in situ bioremediation of weathered drill wastes contaminated with petroleum hydrocarbons*. Biores. Technol., 125, pp. 1–10, 2012.
- [70] Jakubowicz P., Steliga T., Kluk D.: *Ocena zmian toksyczności ostrej wód złożowych z wykorzystaniem testów ekotoksykologicznych*, Nafta-Gaz, 5, s. 409–417, 2013.
- [71] Tigret.info: Biuletyn, 2 (4), 2006.
- [72] Persoone G., Marsalek B., Blinova I., et al.: *A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters*. Environ. Toxicol., 18, pp. 393–397, 2003.
- [73] Krebs F.: *The pT-value as a classification index in aquatic toxicology*, GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium, 32, pp. 293–296, 1998.
- [74] Costan G., Bermingham N., Blaise C., Ferard J. F.: *Potential ecotoxic effects probe (PEEP): a novel index to assess and compare the toxic potential of industrial effluents*. Environ. Toxicol. Water Qual., 8, pp. 115–140, 1993.
- [75] Roghair C. J., Struijs J., De Zwart D.: *Measurement of toxic potency in freshwaters in the Netherlands. Part A. Methods, RIVM Report 607504 004*. National Institute of Public Health and Environment, The Netherlands, 1997.
- [76] Bombardier M., Bermingham N.: *The SED-TOX Index: toxicity-directed management tool to assess and rank sediments based on their hazard concept and application*. Environ. Toxicol. Chem., 18, pp. 685–688, 1999.
- [77] Wolska L., Namiesnik J., Michalska M., Bartoszewicz M.: *Preliminary Study on Toxicity of Aquatic Ecosystems in Bug River Basin*. Pol. J. Environ. Stud., 17 (5), pp. 811–816, 2008.
- [78] Blinova I., Niskanen J., Kajankari P., et al.: *Toxicity of two types of silver nanoparticles to aquatic crustaceans Daphnia magna and Thamnocephalus platyurus*. Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 20 (5), pp. 3456–3463, 2013.
- [79] Mendonça E., Picado A., Paixão S. M., Cunha M. A. et al.: *Ecotoxicity tests in the environmental analysis of wastewater treatment plants: case study in Portugal*. Journal of Hazardous Materials, 163 (2–3), pp. 661–665, 2009.
- [80] Matejczyk M., Płaza G. A., Nałęcz-Jawecki G., Ulfig K., Markowska-Szczupak A.: *Estimation of the environmental risk posed by landfills using chemical, microbiological and ecotoxicological testing of leachates*. Chemosphere, 82 (7), pp. 1017–1023, 2011.
- [81] Augulyte L., Kliugaite D., Racys V., Jankunaite D. et al.: *Chemical and Ecotoxicological Assessment of Selected Biologically Activated Sorbents for Treating Wastewater Polluted with Petroleum Products with Special Emphasis on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Water, Air, and Soil Pollution, 195, pp. 243–256, 2008.

- [82] Chial B., Persoone G.: *Cyst-based toxicity tests XII. Development of a short-chronic sediment toxicity test with the ostracod crustacean *Heterocypris incongruens*: Selection of test parameters*. Environ. Toxicol. 17, pp. 520–527, 2002.
- [83] Kaza M., Mankiewicz-Boczek J., Izydorzyc K., Sawicki J.: *Toxicity Assessment of Water Samples from Rivers in Central Poland Using a Battery of Microbiotests – a Pilot Study*. Pol. J. Environ. Stud., 16 (1), 81–89, 2007.
- [84] Mankiewicz-Boczek J., Naęcz-Jawecki G., Drobniewska A., et al.: *Application of a microbiotests battery for complete toxicity assessment of rivers*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 71 (3), pp. 830–836, 2008.
- [85] Persoone G.: *Toxkit Microbiotests: Practical and Low Cost Tools for Research and Toxicity Monitoring*. 3rd International Symposium on Green Chemistry for Environment, Health and Development, Skiathos Island, Grecja, 3 października 2012.
- [86] Sawicki J.: *Kompleksowa analiza ekotoksykologiczna wód powierzchniowych*. Projekt MNI nr 2 P05F 056 28, 2007.
- [87] Tigret: Materiały informacyjne: *Zastosowania testów TOXKIT i Microtox/DeltaTox*. strona internetowa <http://www.tigret.eu>
- [88] Pöllumaa L., Kahru A., Manusadzianas L.: *Biotest- and chemistry-based hazard assessment of soils, sediments and solid wastes*. Journal of soils & sediments, 4, pp. 267–275, 2004.
- [89] Kalinowski R., Załęska-Radziwiłł M.: *Ecotoxicological Assessment of Freshwater Sediments*. Pol. J. Environ. Stud., 20 (5), pp. 1181–1191, 2011.
- [90] Harky G. A., Young T. M.: *Effect of soil contaminant method determining toxicity using Microtox assay*. Environmental toxicology and chemistry, 19, pp. 276–282, 2000.
- [91] Acheson C. M., Qin Z., Yonggui S., Sayles G. D., Kupferle M.: *Comparing the soil phase and saline extract Microtox assays for two polycyclic hydrocarbon contaminated soil*, Environmental Toxicology and Chemistry, 23, pp. 245–251, 2004.
- [92] Araujo C. V., Oliveira C. A., Strotmann U. J., de Silva E. M.: *The use Microtox to assess toxicity removal of industrial effluents from the industrial district of Camacari (BA, Brazil)*. Chemosphere, 58, pp. 1277–1281, 2005.
- [93] Lima T. M., Procópio L. C., Brandão F. D., et al.: *Evaluation of bacterial surfactant toxicity towards petroleum degrading microorganisms*. Bioresource Technology, 102 (3), pp. 2957–2964, 2011.
- [94] Foucault Y., Durand M. J., Tack K., et al.: *Use of ecotoxicity test and ecoscores to improve the management of polluted soils: case of a secondary lead smelter plant*. Journal of Hazardous Materials, 246–247, pp. 291–299, 2013.

- [95] Ribé V., Nehrenheim E., Odlare M., Waara S.: *Leaching of contaminants from untreated pine bark in a batch study: chemical analysis and ecotoxicological evaluation*. Journal of Hazardous Material, 163 (2–3), pp. 1096–1100, 2009.
- [96] Cotman M., Drolc A. and Tisler T.: *Inter-laboratory studies on waste water toxicity using Daphnia magna*. Accred. Qual. Assur., 14, pp. 319–327, 2009.
- [97] Sihtmae M., Blinova M., Mortimer M, Kahru A.: *Toxicity of five anilines to crustaceans protozoa and bacteria*. Journal of the Serbian Chemical Society. 75 (9), pp. 1291–1302, 2010.
- [98] Bakopoulou S., Emmanouil CH., Kungolos A.: *Assessment of Wastewater Effluent Quality in Thessaly Region, Greece for Determining its Irrigation Reuse Potential*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 74 (2), pp. 188–194, 2011.
- [99] Silva E., Batista S., Caetano L., Cerejeira M. J., et al.: *Integrated approach for the quality of freshwater resources in a Vineyard Area (South Portugal)*. Environmental Monitoring and Assessment, 176, pp. 334–338, 2011.
- [100] Tsiridis V., Petala M., Samaras P., Kungolos A., Sakellaropoulos G.: *Environmental hazard assessment of coal fly ashes using leaching and ecotoxicity tests*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 84, pp. 212–220, 2012.
- [101] PN-EN ISO 11348: 2002 *Jakość wody – Oznaczanie inhibicyjnego działania próbek wody na emisję światła przez Vibrio fischeri (badanie na bakteriach luminescencyjnych)*.
- [102] PN-EN ISO 6341: 2002 *Jakość wody – Określanie ograniczania ruchliwości Daphnia magna Straus (Cladocera: Crustacea) – Test toksyczności ostrej*.
- [103] Veneri D., Rouvalis A., Iliopoulou-Georgudaki J.: *Microbial and Toxic Evaluation of Raw and Treated Olive Oil Mill Wastewaters*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 85 (10), pp. 1380–1388, 2010.
- [104] Palma P., Alvarenga P., Palma V., Matos C., et al.: *Evaluation of surface water quality using an ecotoxicological approach: a case study of the Alqueva Reservoir (Portugal)*. Environmental Science and Pollution Research International, 17 (3), pp. 703–716, 2010.
- [105] Naęcz Jawecki G., Szczęsny L., Solecka D., Rawicki J.: *Short Ingestion Tests as Alternative Proposal for Conventional Range Finding Assays with Thamnocephalus platyurus and Brachionus calyciflorus*. International Journal of Environmental Science and Technology, 8 (4), pp. 687–694, 2011.
- [106] Rouvalis A., Theodoropoulos C., Iliopoulou-Georgudaki J.: *Assessment of toxicity of the untreated and Pleurotus ostreatus treated olive mill wastewater by using mi-*

- crobiotests*. International Journal of Environmental Engineering, 5 (4), pp. 373–376, 2013.
- [107] Palma P., Ledo L., Soares S., Barbosa I. R., Alvarenga P.: *Integrated environmental assessment of freshwater sediments: a chemical and ecotoxicological approach at the Alqueva reservoir*. Environmental Geochemistry Health, 36 (2), pp. 209–223, 2014.
- [108] Bi Fai P. B., Grant A.: *An assessment of the potential of the microbial assay for risk assessment (MARA) for ecotoxicological testing*. Ecotoxicology, 19 (8), pp. 1626–1633, 2010.
- [109] Nałęcz-Jawecki G., Wadhia K., Adomas B., Piotrowicz-Cieślak A. I., Sawicki J.: *Application of Microbial Assay for Risk Assessment biotest in evaluation of toxicity of human and veterinary antibiotics*. Environmental Toxicology, 25, pp. 487–494, 2010.
- [110] Wadhia K., Dando T., Thompson C.: *Intra-laboratory evaluation of Microbial Assay for Risk Assessment (MARA) for potential application in the implementation of the Water Framework Directive (WFD)*. J Environ Monit. 9, 953, 2007.
- [111] Gabrielson J., Hart M., Jarelöv A., Kühn I., McKenzie D., Möllby R.: *Evaluation of redox indicators and the use of digital scanners and spectrophotometer for quantification of microbial growth in microplates*. Journal of Microbiological Methods, 50, pp. 63–73, 2002.
- [112] Gabrielson J., Kühn I., Colque-Navarro P., Hart M., Iversen A., McKenzie D., Möllby R.: *Microplate-based microbial assay for risk assessment and (eco)toxic fingerprinting of chemicals*. Analytica Chimica Acta, 485, pp. 121–130, 2003.
- [113] Wadhia K., Dando T., Thompson C.: *Intra-laboratory evaluation of Microbial Assay for Risk Assessment (MARA) for potential application in the implementation of the Water Framework Directive (WFD)*. J. Environ Monit., 9, pp. 953–958, 2007.
- [114] Wadhia K.: *International interlaboratory comparative evaluation of microbial assay for risk assessment (MARA)*. Environ. Toxicol., 23 (5), pp. 626–633, 2008.
- [115] Samaras P., Papodimitrou C. A., Haritou I., Zouboulis A. I.: *Investigation of sludge stabilization potential by the addition of fly and lime*. Journal of Hazardous Materials, 154 (1–3), pp. 1052–1059, 2008.
- [116] Kolb M., Ozcan S., Yildiz S., Kara M. E., Aydin M. E., Bahadir M.: *Biotesting of untreated wastewaters and landfill leachates of the City Konya*. International Sustainable Water and Wastewaters Management, Symposium, Konya, Turkey, 2010.
- [117] Czerniawska-Kusza I., Kusza G.: *The potential of the Phytotoxkit microbiotest for hazard evaluation of sediments in eutrophic freshwater ecosystems*. Environmental monitoring and Assessment, 179, pp. 113–121, 2011.

- [118] Mamindy-Pajany Y., Hamer B., Roméo M., *et al.*: *The Toxicity of composted sediments from mediterranean ports evaluated by several bioassays*. Chemosphere, 82 (3), pp. 362–369, 2011.
- [119] Blinova I., Bityukova L., Kasemets K., Ivask A., *et al.*: *Environmental hazard of oil shale combustion fly ash*. Journal of Hazardous Materials, pp. 229–230, 2012.
- [120] Kopec M., Gondek K., Baran A.: *Assessment of respiration activity and ecotoxicity composts containing biopolymers*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 89, pp. 137–142, 2013.
- [121] Baran A., Tarnowski M.: *Phytotoxkit/Phytotestkit and Microtox as tools for toxicity assessment of sediments*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 98, pp.19-27, 2013.
- [122] Gondek K., Baran A. and Kopec M.: *The effect of low-temperature transformation of mixtures of sewage sludge and plant materials on Content, leachability and toxicity heavy metals*. Chemosphere, 117, pp. 33–39, 2014.
- [123] Mahammad S, Comfort D.A, Kelly R.M, Khan S.A.: *Rheological properties of guar galactomannan solutions during hydrolysis with galactomannanase and alpha-galactosidase enzyme mixtures*. Biomacromolecules, 8, pp. 949–956, 2007.
- [124] Rättö M., Poutanen K.: *Production of mannan-degrading enzymes*. Biotechnol. Letts., 10, pp. 661–664, 1988.
- [125] Lester Y., Yacob T., Morrissey I., Linden K. G.: *Can We Treat Hydraulic Fracturing Flowback with a Conventional Biological Process? The Case of Guar Gum*. Environ. Sci. Technol. Lett., Article ASAP DOI: 10.1021/ez4000115, 2013.
- [126] Miller G. L.: *Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar*. Anal. Chemistry, 31, pp. 427–433, 1959.
- [127] Höfl C., Sigl G., Szpecht O., Wurdacki I., Wabner D.: *Oxidative degradation of AOX and COD by different advanced oxidation processes: A comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater*. Water Science and Technology, 35, pp. 257–264, 1997.
- [128] Świdarska-Dąbrowska R., Piaskowski K.: *Application of Iron Sludge In the Fenton Process to Remove Organic Foulings, Monographs*. Polish Journal of Environmental Studies, vol. 2, pp. 68–73, 2009.
- [129] Kulik N., Trapido M., Veressinina Y., Goi A., Munter R.: *The Fenton chemistry as an effective tool for treatment of wastewater generated by different processes*. International Conference on Environmental Research and Technology, ICERT 2008, pp. 811–815, 2008.

- [130] Barbusiński K.: *Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenu wodoru*. Chemik, nr 2, pp. 31–33, 2001.
- [131] Pąprowicz J.: *Zastosowanie węgla aktywnych do usuwania związków humusowych z uzdatnionej wody*. GWiTS, nr 7, pp. 124–127, 1990.
- [132] Linder D., Kinder R., Braner J.: *Effectiveness of chemical Coagulation Removal of Mineral Oils from Waste Waters*. Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 3, pp. 353–356, 1986.
- [133] Sozański M., Grocholski K.: *Chemizm i kryteria stosowania siarczynu glinowego w uzdatnianiu wód*. GWiTS, Nr 11 pp. 395–401, 1996.
- [134] Steliga T.: *Zastosowanie węgla aktywnych w procesach oczyszczania ścieków w kopalniach ropy naftowej i gazu ziemnego*, Nafta-Gaz, nr 8, pp.303-310, 1995.
- [135] Steliga T.: *Zastosowanie węgla aktywnych w procesie oczyszczania wód i ścieków w kopalniach ropy naftowej i gazu ziemnego*. Praca doktorska, AGH, Kraków, 1994.
- [136] Pąprowicz J.: *Zastosowanie polielektrolitów w procesie koagulacji*. GWiTS nr 7, pp. 135–138, 1988.
- [137] Pietrzak P.: *Zastosowanie polielektrolitów do oczyszczania ścieków przemysłowych*. Wodociągi i Kanalizacja, Arkady, nr 11 pp. 139–143, 1990.
- [138] Jakubowicz P., Steliga T., Kluk D.: *Opracowanie metod poprawy struktury osadu pokoagulacyjnego oraz zwiększenie efektywności filtracji osadów przed zatłoczeniem odpadów płynnych do złoża Krasne*. Praca dokumentacyjna Instytutu Nafty i Gazu, 2012.
- [139] Shpiner R., Liu G., Stuckey D.C.: *Treatment of oilfield produced water by waste stabilization ponds: Biodegradation of petroleum-derived materials*. Biores. Technol., 100, pp. 6229–6235, 2009.
- [140] Chen Y., Lin C.J., Jones G., Fu S., Zhan H.: *Enhancing biodegradation of wastewater by microbial consortia with fractional factorial design*. J. Hazard Mater., 171, pp. 948–953, 2009.
- [141] Steliga T.: *Role of fungi in biodegradation of petroleum hydrocarbons in drill wastes from old waste pits*. Polish J. of Environm. Studies, 5, pp. 273–283, 2012.
- [142] Cappello S., Santisi S., Caogero R., Hassanshahian M., Yakimov M.M.: *Characterisation of Oil-Degrading Bacteria Isolated from Bilge Water*. Water Air Soil Pollut., 223, pp. 3219–3226, 2012.
- [143] Holt J. G., Krieg N. R., Sneath P. H. A., Staley J. T., Williams S. T.: *Bergey's manual of determinative bacteriology*. Ninth edition, Williams & Wilkins 428 East Preston Street Baltimore, Maryland 21202, USA, 958 p., 1994.

- [144] St-Germain G., Summerbell R.: *Identifying filamentous fungi: a clinical laboratory handbook*. Star Publishing, Belmont Ca., USA, 721 p., 1996.
- [145] Piontek M.: *Grzyby pleśniowe: Atlas*. Wydawnictwo Politechniki Zielonogórskiej, 113 s., 1999.
- [146] Atlas R. M.: *Handbook of microbiological media. Second edition*. CRC Press Inc., Corporate Blvd., N.W., Boca Raton, Florida, 1706 p., 2000.
- [147] Buchowicz J.: *Biotechnologia molekularna*, PWN, Warszawa, 2007.
- [148] Yagi K.: *Applications of whole-cell bacterial sensors in biotechnology and environmental science*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 73, pp. 1251–1258, 2007.
- [149] Węglewski P.: *Genetyka molekularna*, PWN, Warszawa, 2006.
- [150] Koma F., Hasumi E., Ymamoto T., Ohta S.-Y., Chung M.: *Biodegradation of Long-Chain n-Paraffins from Waste Oil of Car Engine by Arthrobacter sp.* J. of Biosc. and Bioeng., 91, pp. 94–96, 2001.
- [151] Jung I.G., Park C.H.: *Characteristics of Rhodococcus pyridinovorans PYJ-1 for the Biodegradation of Benzene, Toluene, m-Xylene (BTX), and Their Mixtures*. J. of Biosc. and Bioeng., 97, pp. 429–431, 2004.
- [152] Bacosa H., Suto K., Inoue Ch.: *Preferential degradation of aromatic hydrocarbons in kerosene by a microbial consortium*. International Biodeterioration & Biodegradation, 64, pp. 702–710, 2010.
- [153] Husaini A., Roslan H. A., Hii K. S. Y., Ang C. H.: *Biodegradation of aliphatic hydrocarbon by indigenous fungi isolated from used motor oil contaminated sites*. World J. Microbiol. Biotechnol., 24, pp. 2789–2797, 2008.
- [154] Wang S., Nomura N., Nakajima T., Uchiyama H.: *Case study of the relationship between fungi and bacteria associated with high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbon degradation*. J. of Biosc. and Bioeng., 113, pp. 624–630, 2012.
- [155] Rybicki S. A.: *Projektowanie i eksploatacja układów i urządzeń do adsorpcji na węglu aktywnym*. Ochrona Środowiska, Wydawnictwo PZITS, 521/2–3 (32–33), Wrocław, listopad 1987.
- [156] Michael J., Evans B.: *The adsorption of water by oxidised microporous carbon*. Carbon, 1, pp. 81–87, 1987.
- [157] Ortiz J. M., Sotoca J. A., Exposito E., et al.: *Brackish water desalination by electrodialysis: batch recirculation operation modeling*. Journal of Membrane Science, 252, pp. 65–75, 2005.
- [158] Rautenbach R.: *Procesy membranowe*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996.

- [159] Kim D., Moon S., Cho J.: *Investigation of the adsorption and transport of natural organic matter (NOM) in ion-exchange membranes*. Desalination, 151, pp. 11–20, 2003.
- [160] Bazinet L., Araya-Farias M.: *Electrodialysis of calcium and carbonate high concentration solutions and impact on composition in cations of membrane fouling*. Journal of Colloid and Interface Science, 286, pp. 639–646, 2005.
- [161] Grebenyuk V. D., Chebotareva R. D., Peters S., Linkov V.: *Surface modification of anion-exchange electrodialysis membranes to enhance anti-fouling characteristics*. Desalination, 115, 313–329, 1998.
- [162] Atamanenko I., Kryvoruchko A., Yurlova L.: *Study of the scaling process on membranes*. Desalination, 167, pp. 327–334, 2004.
- [163] Araya-Farias, M., Bazinet L.: *Effect of calcium and carbonate concentrations on anionic membrane fouling during electrodialysis*. Journal of Colloid and Interface Science, 22, pp. 659–699, 2005.
- [164] Tanaka Y.: *Ion-exchange embrane electrodialysis of salinewater and its numerical analysis*. Ind. Eng. Chem. Res., 50, pp. 10765–10777, 2011.
- [165] Abdul D., Hashim R., Indrebo T.: *Shale Gas. The Facts about the Environmental Concerns*. International Gas Union (IGU), 2012.
- [166] Szwałt Z., Szwałt M., Piątkiewicz W.: *Numerycznie wspomagana analiza membranowego procesu oczyszczania cieczy*. „Bezpieczne i przyjazne środowisko”, pod redakcją Z. Czempińskiej-Świtalskiej i K. Banasika, Radom, pp.157–169, 2009.
- [167] Warych J.: (red.), *Laboratorium aparatury procesowej*. Ćwiczenia laboratoryjne, Warszawa, OWPW, 2006.
- [168] Kasza P.: *Metody stymulacji wydobywania ze złóż typu tight i shale*. Praca dokumentacyjna Instytutu Nafty i Gazu, zleceniodawca MNiSW, 2011.

