

## Badanie efektywności metod usuwania substancji ropopochodnych i osadów z wód w procesach ich oczyszczania

### Research on the effectiveness of methods of removing petroleum substances and sediments from water in their purification processes

Dorota Kluk, Teresa Steliga, Piotr Jakubowicz

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** W artykule zaprezentowano zagadnienia związane z oczyszczaniem wód złożowych z substancji ropopochodnych i osadów. W prowadzonych badaniach szczególny nacisk położono na techniki koagulacji i flokulacji oraz stosowanie materiałów obciążeniowych w procesie oczyszczania wód. Materiałem badawczym były cztery rodzaje wód złożowych, które pobrano z separatorów odwiertów eksploatujących złoża gazu ziemnego. Wody te charakteryzowały się dużą rozpiętością zawartości substancji nierozpuszczonych (5–271 mg/dm<sup>3</sup>) i ropopochodnych (65,2–1368,5 mg/dm<sup>3</sup>), a także zróżnicowanym stopniem mineralizacji. Zawartość substancji rozpuszczonych oznaczono w granicach od 247 mg/dm<sup>3</sup> do 119 839 mg/dm<sup>3</sup>. Podczas laboratoryjnego procesu oczyszczania wód szczególną uwagę zwrócono na koagulację i flokulację zanieczyszczeń w nich zawartych. W tym celu spośród dostępnych na rynku koagulantów wytypowano i przetestowano koagulanty glinowe: Kemira PAX XL 10, Kemira PAX XL 19F oraz Flokor 1 ASW, natomiast flokulantem był Stabpol. Dla każdego koagulantu wykonano serię badań pozwalającą na ustalenie jego optymalnej dawki. Proces oczyszczania wód zawierających substancje ropopochodne i osady prowadzono również z zastosowaniem substancji balastującej, którą był preparat bentonitowy DuoBent 1. Oceny efektywności procesu oczyszczania wód dokonywano na podstawie porównania wyników pomiarów mętności, wskaźnika ChZT<sub>(Cr)</sub> oraz zawartości żelaza ogólnego w wodach zanieczyszczonych oraz po poszczególnych etapach ich oczyszczania. Przeprowadzone próby oczyszczania wód zawierających różnego rodzaju osady i substancje ropopochodne podsumowano wyborem optymalnych rodzajów i dawek koagulantów lub substancji balastującej. Ponadto w artykule wykazano, że usuwanie zawiesin z wód złożowych można przeprowadzić z zastosowaniem jedynie środka bentonitowego (DuoBent 1), bez wprowadzania dodatkowych chemikaliów. Preparat ten należy do grupy naturalnych minerałów ilastych. Jego wykorzystanie do oczyszczania wody jest obiecujące ze względu na powszechność występowania, niską cenę i możliwość adsorpcji wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń, w tym metali ciężkich występujących w wodzie. Przedstawione w artykule wyniki prac laboratoryjnych sugerują korzystne efekty technologiczne związane z efektywnym usuwaniem substancji ropopochodnych i osadów z wód w kontekście przygotowania ich do nawadniania złóż (wtórne metody wydobywania ropy naftowej ze złóż węglowodorów) oraz możliwości wykorzystania jako wód użytkowych.

**Słowa kluczowe:** oczyszczanie wód złożowych, koagulacja, substancje balastujące, osady, substancje ropopochodne.

**ABSTRACT:** The article presents issues related to the purification of reservoir waters from petroleum substances and sediments. In the study, particular emphasis was placed on application of coagulation and flocculation and use of load materials in the purification of water. The research material consisted of four types of reservoir water, which were collected from the separators wells exploiting natural gas deposits. These waters were characterized by a large range of the content of undissolved substances (5–271 mg/dm<sup>3</sup>), petroleum substances (65.2–1368.5 mg/dm<sup>3</sup>) and a varied degree of mineralization. The content of dissolved substances was determined in the range from 247 to 119 839 mg/dm<sup>3</sup>. In the process of water treatment by coagulation and flocculation, carried out in laboratory conditions, Kemira PAX XL 10, Kemira PAX XL 19F and Flokor 1 ASW were used as a coagulant, while Stabpol was used as a flocculant. For each coagulant, a series of tests was performed to determine its optimal dose. The process of water purification from petroleum substances and sediments was also carried out with the use of a ballast substance, which was the DuoBent 1 bentonite preparation. The effectiveness of the water treatment process was assessed by a comparison of the results of turbidity measurements, the COD (Cr) index and the total iron content in polluted water samples and after individual stages of their treatment. The effectiveness of the water treatment process was assessed by comparing the degree of turbidity of the solution above the sediment before and after adding a different amount of coagulant, flocculant and sediment-balancing material. Research results presented in this paper show that the removal of suspended solids from formation waters can be carried out with the use of a properly prepared bentonite agent (DuoBent 1) with no addition of any other chemicals. This preparation belongs to the group of natural clay minerals, the use of which in water purification applications

Autor do korespondencji: D. Kluk, e-mail: [dorota.kluk@inig.pl](mailto:dorota.kluk@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 24.11.2021 r. Zatwierdzono do druku: 26.01.2022 r.

is promising due to the availability, low price and adsorption capacity of all kinds of organic and inorganic substances contamination, including heavy metals present in water. The results of laboratory work presented in the article suggest favourable technological effects related to the effective removal of petroleum substances and sediments from water in the context of their preparation for irrigation (methods for enhancing recovery of crude oil from hydrocarbon reservoirs) and the possibility of using them as utility waters.

Key words: cleaning of reservoir waters, coagulation, ballasting substances, sediments, petroleum substances.

## Wprowadzenie

W ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania przemysłu górnictwa nafty i gazu zagadnieniami dotyczącymi możliwości zastosowania nowoczesnych metod i technik zagospodarowania odpadów generowanych podczas poszukiwań i wydobywania węglowodorów. Związane jest to zarówno ze wzrostem świadomości na temat potencjalnych zagrożeń na skutek niekontrolowanego przedostania się tych odpadów do wód i gleby, jak i z zaostrzeniem przepisów dotyczących ochrony środowiska.

Spośród wód odpadowych generowanych przez przemysł nafty i gazu największą objętość stanowią wody złożowe wydobywane wraz z węglowodorami. Objętość wydobywanej wody zależy od typu złoża oraz etapu jego eksploatacji. Objętość wydobytej wody złożowej wzrasta wraz z czasem trwania eksploatacji złoża. Skład chemiczny wód złożowych jest bardzo różnorodny i złożony, zależny od charakterystyki kolektora skalnego, z którego pochodzą. Oprócz rozpuszczonych soli nieorganicznych wody zawierają mineralne i organiczne cząstki stałe, rozpuszczone i zdyspergowane węglowodory, nieorganiczne cząsteczki gazu oraz radionuklidy (Veil et al., 2004; Rózkowski i Zawadzka, 2009; Janocha i Kluk, 2013; Tomaszewska i Bodzek, 2013; Uliasz-Misiak i Chruszcz-Lipska, 2017; Kluk, 2020). Pośród osadów mineralnych dużą grupę stanowią drobiny macierzystego materiału skalnego oraz produkty korozji wyposażenia wglębnego i napowierzchniowego armatury odwiertów. Solanka złożowa, z uwagi na podwyższoną temperaturę oraz zawartość rozpuszczonych gazów kwaśnych i soli, stanowi medium silnie korozyjne. W wyniku zachodzenia procesów korozyjnych powstają związki żelaza o różnorodnym składzie, ściśle zależnym od pH środowiska oraz dostępu poszczególnych jonów do powierzchni metalu. Przyczyną powstawania stałych osadów może być również obecność w wodach złożowych mikroorganizmów, m.in. bakterii, które w warunkach beztlenowych redukują siarczany. W wyniku tych procesów mogą wytrącać się siarczki i tlenki żelaza (Costello, 1974; Kakooei et al., 2012; Li et al., 2019).

Odrębną grupę zanieczyszczeń wód złożowych stanowią substancje wspomagające eksploatację złóż węglowodorów, które są wprowadzane do strumieni wydobywanych płynów złożowych. Wśród nich stosowane są inhibitory: korozji, wytrącania parafin, osadów nieorganicznych, hydratów oraz

deemulgatory i środki osuszające gaz ziemny zapobiegające powstawaniu hydratów (Pedersen i Rønningsen, 2003; Gaździk i Pajda, 2013; Igunnu i Chen, 2014; Janocha i Kluk, 2021; King et al., 2021).

Substancje ropopochodne zawarte w wodach złożowych mogą występować w postaci rozpuszczonej, zemulgowanej i niezemulgowanej. Rozpuszczalność substancji ropopochodnych w wodzie jest znikoma i wynosi kilka mg/dm<sup>3</sup>. Większe ich ilości występują zatem w postaci zemulgowanej lub niezemulgowanej, tworząc emulsje olejowo-wodne lub warstwę węglowodorów na powierzchni wody. W warunkach burzliwego przepływu wód z jednorodnej fazy węglowodorowej powstają mniej lub bardziej rozdrobnione cząstki węglowodorów, które z wodą tworzą emulsje grubo zdyspergowane (o średnicy kropelek powyżej 50 μm), drobno zdyspergowane (o średnicy kropelek od 0,2 μm do 50 μm) i koloidy, czyli mikroemulsje (o wielkości cząstek węglowodorów od 0,02 μm do 0,2 μm). Obecność węglowodorów w wodach utrudnia ich mechaniczne, chemiczne i biologiczne oczyszczanie.

Istniejące w nielicznych kopalniach ropy naftowej i gazu ziemnego instalacje oczyszczania odpadowych wód złożowych obejmują zwykle kilka różnych technik (filtracja, koagulacja, flotacja, procesy membranowe). Konfiguracja instalacji zależy od:

- ilości i składu oczyszczanej wody;
- wymagań normowych/technologicznych względem jakości oczyszczonej wody;
- lokalizacji instalacji (np. na platformach morskich dąży się do maksymalnego wykorzystania przestrzeni, stąd zabudowa modułowa).

Usuwanie węglowodorów z wód jest zabiegiem złożonym i trudnym technologicznie. Wpływa na to szereg czynników utrudniających ten proces, tj.: zróżnicowany stopień dyspersji węglowodorów, charakter emulsji olejowo-wodnej (mechaniczny czy chemiczny), na co wpływ ma obecność substancji powierzchniowo czynnych lub innych emulgatorów i stabilizatorów, oraz skład fizyczno-chemiczny samych wód. Stąd nie ma uniwersalnych systemów usuwania węglowodorów z wód, nadających się do zastosowania we wszystkich przypadkach. Wykorzystywane metody i urządzenia mogą być stosowane w konkretnie określonych warunkach. Usuwanie substancji ropopochodnych z wód prowadzi się zazwyczaj kilkoma metodami, które są realizowane jednocześnie w jednym lub kilku urządzeniach. Wybór systemu uzależniony jest od wielu

czynników, m.in.: składu oczyszczanych wód, ich odczynu, zawartości zawieszin, poziomu zanieczyszczenia substancjami organicznymi, zawartości i stopnia dyspersji węglowodorów. Jeżeli substancje ropopochodne znajdują się w wodzie w postaci widocznych, swobodnie pływających kropeł lub w postaci grubo zdyspergowanej, a więc nietrwałej emulsji, to ich usuwanie polega na grawitacyjnym rozwarstwieniu niemieszających się faz ciekłych i usunięciu z powierzchni wody warstwy węglowodorowej. Proces ten realizowany jest najczęściej w zbiornikach przepływowych (tzw. odolejaczach), w których na skutek zmniejszenia prędkości przepływu oczyszczanych wód i uspokojenia ich zwierciadła cząstki węglowodorów o gęstości mniejszej od gęstości wody wypływają i gromadzą się na powierzchni (Shpiner et al., 2009). Proces flotacji wypływających cząsteczek węglowodorów na powierzchnię wspomagany jest niekiedy przez przedmuchiwanie powietrzem (Saththasivam et al., 2016; Steliga, 2000). Wody, w których węglowodory występują również w postaci trwałej emulsji, wymagają dodatkowego odolejania, gdyż metoda separacji grawitacyjnej jest mało skuteczna w destabilizacji trwałej emulsji. Z tego względu proces separacji węglowodorów od wody stosowany jest łącznie z innymi, bardziej skutecznymi metodami.

Do destabilizacji emulsji olejowo-wodnej stosuje się szereg metod. Są to metody mechaniczne, termiczne, elektryczne, chemiczne i fizyczno-chemiczne (Tzoupanos i Zouboulis, 2011; Lee et al., 2012; Zhou et al., 2012; Gorin et al., 2015). Spośród tych metod najczęściej wykorzystywane są systemy fizyczno-chemiczne oparte na procesach koalescencji, koagulacji, sorpcji oraz filtracji (Steliga, 1995; Ahmadun et al., 2009; Jakubowicz, 2020). Jedną z metod usprawnienia procesu usuwania zanieczyszczeń z wody jest zastosowanie materiałów obciążeniowych (balastujących), powodujących korzystną zmianę, jaką jest zwiększenie gęstości osadów pokoagulacyjnych i znaczące przyspieszenie procesu sedymentacji (Jarvis et al., 2009; Gorin et al., 2015; Zhang et al., 2020).

Różnorodność składu chemicznego wód odpadowych wymaga wykonania ich analizy fizyczno-chemicznej, na postawie której zaproponowana zostanie efektywna metoda oczyszczania. W zależności od rodzaju zanieczyszczeń proces oczyszczania wód powinien być tak dobrany, aby przy minimalnym nakładzie kosztów uzyskiwać najwyższy możliwy stopień redukcji zanieczyszczeń. W procesach oczyszczania wód stosuje się metody mechaniczne, chemiczne, biologiczne i mieszane.

### Materiał i metodyka badawcza

Materiał badawczy stanowiły wody złożowe pobrane z separatorów odwiertów pracujących na obszarze Niżu Polskiego: J-1, E-1, WG-1 oraz W zb. Odwiertami tymi prowadzona jest

eksploatacja złóż gazu ziemnego. Wytypowane do badań wody poddano analizom fizyczno-chemicznym, których wyniki zamieszczono w tabeli 1. W wodach oznaczono: odczyn, potencjał redoks (Eh), ChZT<sub>(Cr)</sub>, BZT<sub>5</sub>, OWO (ogólny węgiel organiczny), gęstość, mętność, zawartość substancji rozpuszczonych i nierozpuszczonych, pozostałość po prażeniu w 600°C, substancje organiczne oznaczone jako ekstrakt dichlorometanu, TPH (ang. *total petroleum hydrocarbons*), anionowe i niejonowe środki powierzchniowo czynne (SPCz), aniony (Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) oraz sól, potas, magnez, wapń, bar, stront, żelazo i mangan.

Analizy fizyczne i chemiczne prowadzono z wykorzystaniem takiej aparatury jak: pehametr pH 330i (pH, potencjał oksydacyjno-redukcyjny), fotometr Lovibond® Maxi Direct (mętność), waga analityczna Radwag WAA 220/C/2 (substancje rozpuszczone i nierozpuszczone), fotometr Hach Lange DR 3900 (ChZT<sub>(Cr)</sub>, BZT<sub>5</sub>, OWO, SPCz anionowe, SPCz niejonowe), spektrofotometr UV/VIS Lambda 35 (siarczki, siarczany, żelazo, mangan, bar, stront). Zanieczyszczenie ropopochodne (TPH) oznaczano poprzez rozpuszczalnikową ekstrakcję dichlorometanem, którą przeprowadzono w trzech seriach (20 ml rozpuszczalnika, 15 min). Substancje polarne usunięto poprzez filtrację przez kolumnienki Bakerbond z wypełnieniem Florisil. Rozpuszczalnik odparowano na próżniowej wyparce obrotowej, a ekstrakt rozpuszczono w 1 ml dichlorometanu i analizowano metodą chromatografii gazowej. Analizę wyekstrahowanych zanieczyszczeń ropopochodnych, obejmującą ilościowe oznaczenie sumarycznej ich zawartości, wykonano na chromatografie Clarus 500 GC firmy Perkin Elmer, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny FID oraz kolumnę kapilarną Quadrex 007-1 (30 m × 0,53 mm) firmy Restek, przy przepływie 20 ml/min helu jako gazu nośnego oraz przy zastosowaniu temperatury pieca: 30°C – przebieg izotermiczny 2 min, 30–105°C – przyrost temperatury 10°C/min, 105–285°C – przyrost temperatury 5°C/min, 285°C – przebieg izotermiczny 5 min. Gazem nośnym był He o stałym przepływie 20 ml min<sup>-1</sup>.

Do ilościowego oznaczenia sumarycznej zawartości zanieczyszczeń ropopochodnych (TPH) zastosowano zestaw standardów kalibracyjnych firmy Tusnovic Instruments (certyfikowany wzorzec: BAM K010).

W kolejnym etapie badane wody poddano procesowi oczyszczenia za pomocą koagulacji, w wyniku której następowała destabilizacja koloidów, a następnie tworzenie się rozbudowanych aglomeratów (flokulacja). W procesie oczyszczania wód na drodze koagulacji i flokulacji prowadzonych w warunkach laboratoryjnych jako koagulant zastosowano środki: Kemira PAX XL 10, Kemira PAX XL 19F, Flokor 1 ASW, natomiast jako flokulant – Stabpol. W celu zwiększenia szybkości sedymentacji cząstek zawartych w oczyszczanych

wodach do roztworów wprowadzano również materiał balastujący, którym był preparat bentonitowy DuoBent 1.

Proces koagulacji i flokulacji oczyszczanych wód prowadzono przy użyciu czterostanowiskowego koagulatora laboratoryjnego z regulowaną szybkością obrotów. Koagulator ten wyposażony jest w cztery zsynchronizowane i podnoszone mieszadła, elektroniczną regulację szybkości obrotów, elektroniczną nastawę czasu mieszania i zegar odliczający czas, a także podświetlaną tylną ściankę, ułatwiającą obserwację przebiegu procesu. Proces koagulacji prowadzono przy stałym czasie mieszania wynoszącym 5 min z prędkością 200 obr/min, następnie 5 min z prędkością 60 obr/min – i mieszania wolnego: 5 min z prędkością 15 obr/min. W pierwszym okresie koagulanty, flokulant i substancja balastowa, rozprowadzone w całej objętości zlewki, ulegają zhydrolizowaniu oraz nawiązują kontakt z cząsteczkami stałymi zawieszonymi w roztworze wodnym. Następnie, w okresie wolniejszego mieszania, cząsteczki koloidalne obecne w roztworze, zderzając się ze sobą, łączą się w większe agregaty, które szybko sedymentują. Po szybkim i wolnym mieszanii próbki odstawiano na 120 min w celu sedymentacji osadów.

Efektywność procesu oczyszczania wód oceniano, porównując wartości wskaźnika  $ChZT_{(Cr)}$ , zawartości żelaza ogólnego oraz stopień zmętnienia roztworu nad osadem przed dodaniem i po dodaniu różnej ilości koagulantu, flokulantu i materiału balastującego osady. Pomiar mętności badanych roztworów jest umowną zawartością w nich zawieszin i koloidów.

### Charakterystyka wód złożowych

Z danych przedstawionych w tabeli 1 wynika, że badane wody znacznie różniły się składem. Odczyn wód oznaczono w wąskim zakresie pH, w granicach 5,4–5,9, a wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego Eh oznaczono w zakresie od +4,7 mV do –71,8 mV. Potencjał redoks Eh jest miarą zdolności utleniania lub redukcji określonego układu i decyduje o postaci występowania form jonów w wodzie, zwłaszcza żelaza i manganu.

Związki żelaza i manganu w wodach podziemnych obecne są w formie zredukowanej. Na skutek zmian parametrów fizycznych i chemicznych wód, będących wynikiem zarówno procesów związanych z wydobyciem, magazynowaniem, jak i powrotnym zatłoczeniem wód do złoża (zmiany ciśnienia, temperatury, odgazowanie, zmiany potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, odczynu, a także dodatek różnych substancji chemicznych), związki te mogą tworzyć zawiesziny i roztwory koloidalne.

We wszystkich analizowanych wodach separatorowych istniało zagrożenie wytrącania osadów wynikające z obecności

żelaza i manganu. Poziom zawartości jonów tych metali w badanych wodach był bardzo wysoki (Fe: 4,2–128,2 mg/dm<sup>3</sup>, Mn: 2,0–17,3 mg/dm<sup>3</sup>). Według literatury nawet niewielkie zmiany wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego w wodzie mogą prowadzić do wytrącenia się związków żelaza i manganu (Hem, 1989; Munger et al., 2016; Kluk, 2020).

Omawiane wody charakteryzowały się zróżnicowanym stopniem mineralizacji. Zawartość substancji rozpuszczonych oznaczono w granicach od 252 mg/dm<sup>3</sup> do 120 110 mg/dm<sup>3</sup>. Rozkład zawartości jonów chlorkowych, wapnia i magnezu koresponduje ze stopniem zmineralizowania analizowanych wód. Najwyższe zawartości tych jonów odnotowano w płynach o najwyższym stopniu mineralizacji.

Zawartość substancji nierozpuszczonych w badanych wodach złożowych kształtowała się na poziomie 5,0–271 mg/dm<sup>3</sup>. W celu określenia zawartości substancji organicznych wykonano oznaczenie takich parametrów wód jak:  $ChZT_{(Cr)}$ , BZT<sub>5</sub>, zawartość ogólna węgla organicznego (OWO), zawartość TPH oraz substancji organicznych wyekstrahowanych dichlorometanem.

W badanych wodach oznaczono zróżnicowane wartości wskaźników zapotrzebowania tlenu  $ChZT_{(Cr)}$  (496–24 090 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>), świadczące o obecności substancji o właściwościach redukcyjnych. Pozostałe wskaźniki wód oznaczono na relatywnie niskim poziomie – BZT<sub>5</sub>: 169–6254 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, OWO: 394–14 218 mg/dm<sup>3</sup>, TPH: 65,2–1368,5 mg/dm<sup>3</sup>.

Wszystkie badane wody charakteryzowały się wysoką zawartością środków powierzchniowo czynnych (SPCz). Wody złożowe z odwiertów J-1 i W zb. zawierały niewielką ilość SPCz anionowych (0,02–0,14 mg/dm<sup>3</sup>), natomiast SPCz niejonowe występowały w bardzo wysokim stężeniu (453–959 mg/dm<sup>3</sup>); E-1 i WG-1 charakteryzowały się wysoką zawartością zarówno SPCz anionowych (8,51–20,1 mg/dm<sup>3</sup>), jak i SPCz niejonowych (44,4–59,9 mg/dm<sup>3</sup>) (tabela 1).

Przeprowadzone analizy fizyczne i chemiczne wód pobranych z separatorów poszczególnych odwiertów wykazały, że ich jakość zależy zarówno od charakterystyki kolektora akumulującego złoża węglowodorów, z którego zostały wydobyte wody, jak i od środków chemicznych wprowadzanych do płynów złożowych mających na celu usprawnienie eksploatacji poszczególnych złóż.

### Laboratoryjne badania procesu oczyszczania wód złożowych

#### Oczyszczanie wód złożowych bez korekty odczynu

Prowadzone badania miały na celu dobór optymalnej dawki koagulantu, pozwalającej na efektywne przeprowadzenie procesu strącania zanieczyszczeń. W tym celu, bazując na danych



**Tabela 1.** Analiza fizyczno-chemiczna badanych wód złożowych

**Table 1.** Physical and chemical analysis of the investigated reservoir waters

Oznaczenia	Jednostka	J-1	E-1	W zb.	WG-1
pH		5,7	5,4	5,9	5,6
Eh	mV	4,7	-1,6	-38,2	-71,8
Gęstość (20°C)	g/cm <sup>3</sup>	0,997	0,998	0,989	1,078
Sucha pozostałość	mg/dm <sup>3</sup>	280,00	252,0	1480,00	120 110,00
Pozostałość po prażeniu	mg/dm <sup>3</sup>	210,00	158,0	1406,00	118 226,00
Substancje nierozpuszczone	mg/dm <sup>3</sup>	18,00	5,0	49,00	271,00
ChZT <sub>(Cr)</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	16 790	496	23 884	24 090
Mętność	FAU	48	26	66	553
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	5063	169	6254	5302
OWO	mg/dm <sup>3</sup>	5250,00	394,0	14 218,00	493,00
Substancje organiczne, wyekstrahowane CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	911,60	94,4	3594,80	96,40
TPH	mg/dm <sup>3</sup>	65,20	90,2	1368,50	93,40
SPCz anionowe	mg/dm <sup>3</sup>	0,02	20,1	0,14	8,51
SPCz niejonowe	mg/dm <sup>3</sup>	453,00	44,4	959,00	59,90
Zawartość chlorków Cl <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	42,50	7,1	726,70	72 672,00
Zawartość siarczanów SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	6,80	4,3	7,70	44,90
Zawartość węglanów CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Zawartość wodorowęglanów HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	122,00	61,0	262,30	146,40
Zawartość sodu Na <sup>+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	58,00	23,7	228,00	37 615,00
Zawartość potasu K <sup>+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	13,40	1,1	131,00	947,00
Zawartość wapnia Ca <sup>2+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	1,60	1,2	11,20	4409,00
Zawartość magnezu Mg <sup>2+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	0,50	0,5	1,90	1945,00
Zawartość żelaza Fe <sup>2+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	4,00	4,0	3,00	10,00
Zawartość żelaza Fe <sup>3+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	0,40	0,2	108,20	118,20
Zawartość manganu Mn <sup>2+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	2,00	3,1	7,80	17,30
Zawartość strontu Sr <sup>2+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	n.s.	n.s.	n.s.	229,20
Zawartość baru Ba <sup>2+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	n.s.	n.s.	n.s.	19,50
Zawartość krzemu Si	mg/dm <sup>3</sup>	0,60	0,1	0,60	6,20
n.s. – nie stwierdzono					

literaturowych, wytypowano dawki koagulantów tak, aby do 1 dm<sup>3</sup> roztworu wprowadzić 50 mg, 100 mg, 150 mg oraz 200 mg jonów Al<sup>3+</sup>.

Dążąc do uproszczenia procedur oczyszczania wód złożowych, przeprowadzono badania laboratoryjne mające na celu wskazanie koagulantów o efektywnym działaniu

w rozszerzonym zakresie odczynu wód, zwłaszcza o odczynie lekko kwaśnym. W celu sprawdzenia skuteczności oczyszczania wykonano testy laboratoryjne koagulacji wód z wybranymi środkami chemicznymi (koagulanty: Kemira PAX XL 10, Kemira PAX XL 19F, Flokor 1 AFW oraz flokulant Stabpol). W testach tych nie korygowano odczynu oczyszczanych wód.

**Tabela 2.** Wpływ rodzaju i dawki koagulantu i flokulantu wprowadzanych do wody złożowej W zb. na efekt jej oczyszczenia

**Table 2.** Influence of types and doses of coagulants and flocculant introduced into a reservoir water W zb. on its purification

Mętność w czasie [FAU]	Dawka koagulantu [mg Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]			
	50	100	150	200
FAU t <sub>0</sub> FAU t <sub>120 min</sub>	Kemira PAX XL 10			
	67 12	75 11	84 11	93 12
FAU t <sub>0</sub> FAU t <sub>120 min</sub>	Kemira PAX XL 10 + Stabpol (0,05%)			
	30 7	46 12	47 13	46 12

cd. Tabela 2/cont. Table 2

Mętność w czasie [FAU]	Dawka koagulantu [mg Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]			
	50	100	150	200
	Kemira PAX XL 19F			
FAU t <sub>0</sub>	81	77	86	92
FAU t <sub>120 min</sub>	38	34	34	36
	Kemira PAX XL 19F + Stabpol (0,05%)			
FAU t <sub>0</sub>	76	70	79	82
FAU t <sub>120 min</sub>	25	23	25	26
	Floklor 1 ASW			
FAU t <sub>0</sub>	95	81	85	114
FAU t <sub>120 min</sub>	32	28	30	36
	Floklor 1 ASW + Stabpol (0,05%)			
FAU t <sub>0</sub>	85	76	74	86
FAU t <sub>120 min</sub>	26	22	24	33

W pierwszym etapie przeprowadzono badania dla wody złożowej W zb. (pH 5,9). Efekt procesów jej oczyszczania przedstawiono w tabeli 2. Z przedstawionych danych wynika, że optymalne dawki różniły się w zależności od rodzaju koagulantu. W przypadku oczyszczania wody złożowej W zb. na drodze koagulacji z wykorzystaniem koagulantu Kemira PAX XL 10 optymalną dawką było 50 mg Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Dla tej dawki uzyskano zmniejszenie mętności roztworu z 67 FAU do 12 FAU, zmierzonej po 120 min. W przypadku pozostałych koagulantów (Kemira PAX XL 19F i Flokor 1 ASW) optymalną dawkę stanowiło 100 mg Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup> – po jej zastosowaniu uzyskano zmniejszenie mętności wody z zakresu 77–88 FAU do 28–34 FAU. Podsumowując, należy stwierdzić, że w przypadku wody złożowej W zb., w której nie korygowano odczynu, najkorzystniejszy efekt jej oczyszczenia uzyskano z zastosowaniem koagulantu Kemira PAX XL 10 w dawce 50 mg Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>, a następnie przeprowadzeniem flokulacji za pomocą 0,05% flokulantu (Stabpol), powodującej obniżenie mętności oczyszczanej wody z 12 FAU do 7 FAU (pomiar po 120 min).

Koagulacja i flokulacja zanieczyszczeń pozostałych wód złożowych, tj. z odwiertów J-1, E-1 i WG-1 (pH w granicach 5,4–5,7), jedynie w niewielkim stopniu obniżyły ich mętność – proces oczyszczania okazał się nieefektywny.

Kolejnym sposobem oczyszczania prowadzonego na wodach złożowych (bez korekty odczynu) było wprowadzanie do nich różnych dawek substancji obciążającej, którą był preparat bentonitowy DuoBent 1. Pożądanym efektem procesu oczyszczania wód jest obniżenie ich mętności oraz wskaźników ChZT<sub>(Cr)</sub> i zawartości żelaza ogólnego. Wyniki przeprowadzonych badań zamieszczono w tabeli 3, natomiast na rysunkach 1–8 zilustrowano efekt oczyszczania wód złożowych zależnie od rodzaju i dawki stosowanych koagulantów i substancji balastującej osady (DuoBent 1).

Z przedstawionych danych wynika, że dodatek do oczyszczanych wód preparatu bentonitowego DuoBent 1, jako materiału obciążającego zanieczyszczenia stałe, wpłynął pozytywnie na efekt ich klarowania. Wprowadzenie do wody W zb. preparatu DuoBent 1 w ilości 0,5 g/dm<sup>3</sup> spowodowało obniżenie

**Tabela 3.** Efekt oczyszczania wód złożowych za pomocą preparatu bentonitowego DuoBent 1**Table 3.** The effect of purification of reservoir waters with the DuoBent 1 bentonite preparation

Mętność w czasie [FAU]	Dawka DuoBent 1 [g/dm <sup>3</sup> ]			
	0,1	0,25	0,5	0,75
	Woda złożowa W zb.			
FAU t <sub>0</sub>	45	49	43	45
FAU t <sub>120 min</sub>	14	12	11	16
	Woda złożowa J-1			
FAU t <sub>0</sub>	10	12	7	6
FAU t <sub>120 min</sub>	6	7	5	3
	Woda złożowa E-1			
FAU t <sub>0</sub>	28	23	20	20
FAU t <sub>120 min</sub>	22	20	19	18
	Woda złożowa WG-1			
FAU t <sub>0</sub>	510	395	305	195
FAU t <sub>120 min</sub>	362	304	248	146

jej mętności – tym samym usunięcie substancji nierozpuszczonych – do wartości 11 FAU. Zastosowana dawka obniżyła wartość  $ChZT_{(Cr)}$  oczyszczanej wody z 23 884 mg  $O_2/dm^3$  do 23 032 mg  $O_2/dm^3$ , czyli o 3,6% (rysunek 1). Żelazo zawarte w wodzie złożowej W zb. występuje głównie w postaci wytrąconego osadu, który łatwo sedymentuje. Wprowadzenie preparatu DuoBent 1 w ilości 0,1 g/ $dm^3$  do oczyszczanej wody złożowej spowodowało obniżenie zawartości żelaza ogólnego ze 111,2 mg/ $dm^3$  do 0,28 mg/ $dm^3$ . Z kolei po wprowadzeniu do wody złożowej preparatu Duobent 1 w dawce 0,5 g/ $dm^3$  następowało obniżenie zawartości żelaza ogólnego w oczyszczonej wodzie do wartości 0,04 mg/ $dm^3$  (rysunek 2).

Optymalna dawka preparatu DuoBent 1, jaką należy wprowadzić do wody złożowej z odwiertu J-1, wynosi 0,1 g/ $dm^3$ . Przy tej dawce mętność wody obniżono z wartości 48 FAU do 6 FAU. Ponadto zredukowano wartość wskaźnika  $ChZT_{(Cr)}$  o 1,0% (z 16 790 mg  $O_2/dm^3$  do 16 624 mg  $O_2/dm^3$ ), a żelaza ogólnego – z 4,4 mg/ $dm^3$  do 3,2 mg/ $dm^3$  (tabela 3, rysunki 3–4). Wprowadzenie do wody złożowej E-1 preparatu DuoBent 1 w ilości 0,5 g/ $dm^3$  spowodowało niewielkie zmniejszenie klarowności (z 26 FAU do 19 FAU) i zawartości żelaza ogólnego (z 4,2 mg/ $dm^3$  do 3,4 mg/ $dm^3$ ), natomiast osiągnięto znaczną redukcję wskaźnika  $ChZT_{(Cr)}$  – o 48,0% (z 496 mg  $O_2/dm^3$  do 258 mg  $O_2/dm^3$ ) (tabela 3, rysunki 5–6).

Wprowadzenie do wody złożowej WG-1 preparatu DuoBent 1 w ilości 0,75 g/ $dm^3$  nie obniżyło wystarczająco jej mętności (zmiana z 553 FAU do 146 FAU) – przy obniżeniu wskaźnika  $ChZT_{(Cr)}$  o 5,1% (z 24 090 mg  $O_2/dm^3$  do 22 872 mg  $O_2/dm^3$ ) oraz zawartości żelaza ogólnego ze 128,2 mg/ $dm^3$  do 3,8 mg/ $dm^3$ . Żelazo w wodzie złożowej z omawianego odwiertu występuje głównie w postaci wytrąconego osadu i zawiesin, podobnie jak w wodzie złożowej W zb. (tabela 3, rysunki 7–8).

**Oczyszczanie wód złożowych o skorygowanym odczynie**

Zważywszy na to, że badane wody po przeprowadzonych zabiegach klarowania (koagulacja, flokulacja, dodatek substancji obciążającej) zawierają w różnych ilościach żelazo, do dalszej części badań zależnie od odczynu wody stosowano wody złożowe o skorygowanych wartościach odczynu do pH 7,0. Badania prowadzono ze zmniejszonymi dawkami koagulantów, tj.: 2 mg, 4 mg, 15 mg oraz 30 mg  $Al^{3+}/dm^3$ .

W tabeli 4 przedstawiono efekty oczyszczania wód na drodze koagulacji i flokulacji z zastosowaniem środków Kemira PAX XL 10 i Kemira PAX XL 19F jako koagulantów i flokulantu Stabpol (0,05%). Natomiast w tabeli 5 przedstawiono efekt oczyszczania wód złożowych z zastosowaniem preparatu Flokor 1 ASW jako koagulantu oraz substancji balastującej DuoBent 1.

**Tabela 4.** Efekt oczyszczania wód złożowych o skorygowanym odczynie do pH 7,0 z zastosowaniem środków Kemira PAX XL 10 i Kemira PAX XL 19F jako koagulantów oraz Stabpol (0,05%) jako flokulantu

**Table 4.** Effect of reservoir water treatment (pH correction to pH 7.0) using Kemira PAX XL 10 and Kemira PAX XL 19F as coagulants and Stabpol (0.05%) as a flocculant

Mętność w czasie [FAU]	Kemira PAX XL 10 Dawka koagulantu [mg $Al^{3+}/dm^3$ ]				Kemira PAX XL 19F Dawka koagulantu [mg $Al^{3+}/dm^3$ ]			
	2	4	15	30	2	4	15	30
Woda złożowa W zb.								
FAU $t_0$	67	69	71	74	67	68	72	89
FAU $t_{120\ min}$	15	12	11	16	12	12	12	14
FAU $t_0$	Kemira PAX XL 10 + Stabpol (0,05%)				Kemira PAX XL 19F + Stabpol (0,05%)			
	48	44	42	40	37	35	31	30
FAU $t_{120\ min}$	9	6	6	5	8	1	0	0
Woda złożowa J-1								
FAU $t_0$	50	54	56	61	50	53	57	68
FAU $t_{120\ min}$	19	22	23	24	18	18	19	22
FAU $t_0$	Kemira PAX XL 10 + Stabpol (0,05%)				Kemira PAX XL 19F + Stabpol (0,05%)			
	27	28	27	25	29	27	31	36
FAU $t_{120\ min}$	17	18	16	15	9	13	15	19
Woda złożowa E-1								
FAU $t_0$	27	33	35	39	27	28	32	40
FAU $t_{120\ min}$	16	17	16	20	16	19	20	20
FAU $t_0$	Kemira PAX XL 10 + Stabpol (0,05%)				Kemira PAX XL 19F + Stabpol (0,05%)			
	25	26	28	30	26	21	28	30
FAU $t_{120\ min}$	14	12	13	15	11	15	11	10

cd. Tabela 4/cont. Table 4

Mętność w czasie [FAU]	Kemira PAX XL 10 Dawka koagulantu [mg Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]				Kemira PAX XL 19F Dawka koagulantu [mg Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]			
	2	4	15	30	2	4	15	30
Woda złożowa WG-1								
FAU t <sub>0</sub>	555	558	559	561	555	558	560	576
FAU t <sub>120 min</sub>	51	42	33	45	59	44	37	38
FAU t <sub>0</sub>	Kemira PAX XL 10 + Stabpol (0,05%)				Kemira PAX XL 19F + Stabpol (0,05%)			
	48	42	30	41	47	52	48	42
FAU t <sub>120 min</sub>	28	20	20	15	12	6	4	3

**Tabela 5.** Efekt oczyszczania wód złożowych o skorygowanym odczynie do pH 7,0 z zastosowaniem Flokor 1 ASW jako koagulantu oraz DuoBent 1 jako substancji balastującej

**Table 5.** Effect of reservoir water treatment (pH correction to pH 7.0) using Flokor 1 ASW as coagulant and DuoBent 1 as ballast substances

Mętność w czasie [FAU]	Dawka koagulantu Flokor 1 ASW [mg Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]				Dawka DuoBent 1 [mg/dm <sup>3</sup> ]			
	2	4	15	30	35	75	150	225
Woda złożowa W zb.								
Dawka	2	4	15	30	35	75	150	225
FAU t <sub>0</sub>	67	68	72	89	31	61	72	80
FAU t <sub>120 min</sub>	32	36	39	41	4	5	3	5
FAU t <sub>0</sub>	Flokor 1 ASW + Stabpol (0,05%)				DuoBent 1 + Stabpol (0,05%)			
	37	38	36	39	20	18	15	17
FAU t <sub>120 min</sub>	21	11	7	4	4	4	3	3
Woda złożowa J-1								
Dawka	2	4	15	30	17	35	75	150
FAU t <sub>0</sub>	49	52	55	62	57	78	122	175
FAU t <sub>120 min</sub>	26	25	22	24	2	3	3	3
FAU t <sub>0</sub>	Flokor 1 ASW + Stabpol (0,05%)				DuoBent 1 + Stabpol (0,05%)			
	29	29	33	36	26	29	33	35
FAU t <sub>120 min</sub>	13	18	17	16	2	2	2	2
Woda złożowa E-1								
Dawka	2	4	15	30	17	35	75	150
FAU t <sub>0</sub>	26	30	34	41	62	84	133	218
FAU t <sub>120 min</sub>	24	26	27	33	3	3	4	2
FAU t <sub>0</sub>	Flokor 1 ASW + Stabpol (0,05%)				DuoBent 1 + Stabpol (0,05%)			
	24	25	26	27	14	15	16	9
FAU t <sub>120 min</sub>	7	13	14	14	2	2	2	2
Woda złożowa WG-1								
Dawka	2	4	15	30	225	300	400	500
FAU t <sub>0</sub>	555	560	564	576	555	566	584	596
FAU t <sub>120 min</sub>	77	62	57	58	35	12	8	6
FAU t <sub>0</sub>	Flokor 1 ASW + Stabpol (0,05%)				DuoBent 1 + Stabpol (0,05%)			
	425	372	384	402	436	457	470	476
FAU t <sub>120 min</sub>	8	0	2	4	27	11	16	26

Z analizy wyników przedstawionych w tabelach 4 i 5 wynika, że do przeprowadzenia efektywnego oczyszczenia wód złożowych należy stosować różne dawki koagulantu,

zależne od jego rodzaju. Dla wody złożowej W zb. optymalna dawka koagulantu Kemira PAX XL 10 to 4 mg Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup> – powoduje ona obniżenie mętności oczyszczanej wody



z 69 FAU do 12 FAU. Po przeprowadzeniu procesu flokulacji mętność wody obniżyła się do 6 FAU (pomiar po 120 min). W przypadku koagulantów Kemira PAX XL 19F i Flokor 1 ASW dawkę  $15 \text{ mg Al}^{3+}/\text{dm}^3$  wyznaczono jako optymalną do przeprowadzenia procesu koagulacji i flokulacji wody złożowej (redukcja mętności wody do zakresu 0 i 7 FAU).

Wprowadzenie do wody złożowej W zb. substancji balastującej osady DuoBent 1 w dawkach  $35\text{--}225 \text{ mg}/\text{dm}^3$  umożliwiło obniżenie jej mętności z 66 FAU do zakresu 3–5 FAU, zależnie od stosowanej dawki. Przedstawione w tabeli 5 wyniki wskazują, że  $150 \text{ mg}/\text{dm}^3$  jest optymalną ilością preparatu bentonitowego, jaką należy dodać do wody złożowej W zb. celem redukcji zanieczyszczeń w niej zawartych. Ponadto wykazano, że przeprowadzenie flokulacji powstałego osadu flokulantem Stabpol nie zmniejszyło mętności oczyszczanej wody, w związku z czym zastosowanie procesu flokulacji jest niecelowe.

Procesy oczyszczania wody złożowej J-1, które prowadzono z wykorzystaniem różnych koagulantów, wykazały, że optymalną dawką koagulantów Kemira PAX XL 10, Kemira PAX 19F i Flokor 1 ASW jest  $2 \text{ mg Al}^{3+}/\text{dm}^3$ . Przy tej dawce uzyskano zmniejszenie mętności wody złożowej z 50 FAU do 18 FAU i 19 FAU, natomiast po flokulacji – do 17 FAU, 13 FAU i 9 FAU.

Prowadzenie procesu oczyszczania wody złożowej J-1 za pomocą substancji balastującej DuoBent 1 wykazało, że optymalną jej dawką było  $35 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , redukujące mętność oczyszczanej wody do 3 FAU.

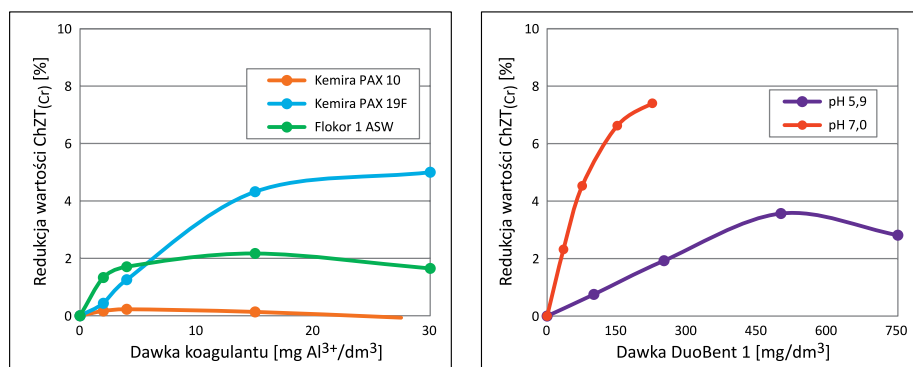
Optymalne dawki podczas oczyszczania wody złożowej z odwiertu E-1 wynosiły:  $4 \text{ mg Al}^{3+}/\text{dm}^3$  dla preparatu Kemira PAX XL 10 (redukcja mętności z 33 FAU do 17 FAU, a po flokulacji preparatem Stabpol – do 12 FAU),  $2 \text{ mg Al}^{3+}/\text{dm}^3$  dla preparatu Kemira PAX XL 19F (redukcja mętności do 16 FAU, a po flokulacji – do 11 FAU),  $2 \text{ mg Al}^{3+}/\text{dm}^3$  dla preparatu Flokor 1 ASW (redukcja mętności po flokulacji do

7 FAU) oraz  $17 \text{ mg}/\text{dm}^3$  dla DuoBent 1 (redukcja mętności do 3 FAU).

Oczyszczanie na drodze koagulacji wody złożowej WG-1, charakteryzującej się największym stopniem zanieczyszczenia i mineralizacji spośród badanych, umożliwiło usunięcie z niej osadów i zawiesin wpływających na jej mętność. Uzyskano obniżenie mętności z wartości 553 FAU do zakresu 33–51 FAU w zależności od stosowanej dawki koagulantu Kemira PAX XL 10. Najwyższą redukcję mętności po przeprowadzeniu flokulacji skoagulowanych zanieczyszczeń osiągnięto w przypadku dawki  $30 \text{ mg Al}^{3+}/\text{dm}^3$  – do wartości 15 FAU. Oczyszczanie wody złożowej z odwiertu WG-1 za pomocą koagulacji z zastosowaniem preparatu Kemira PAX XL 19F jako koagulantu spowodowało obniżenie jej mętności z wartości 553 FAU do zakresu 37–59 FAU. Flokulacja (Stabpol) obniżyła mętność oczyszczanej wody do zakresu 3–12 FAU. Zastosowanie koagulantu Flokor 1 ASW w dawce  $4 \text{ mg Al}^{3+}/\text{dm}^3$  i procesu flokulacji zmniejszyło natomiast mętność oczyszczanej wody do 0 FAU. Z kolei wprowadzenie do oczyszczanej wody złożowej preparatu DuoBent 1 w dawce  $75 \text{ mg}/\text{dm}^3$  zredukowało jej mętność do 12 FAU (tabele 4–5).

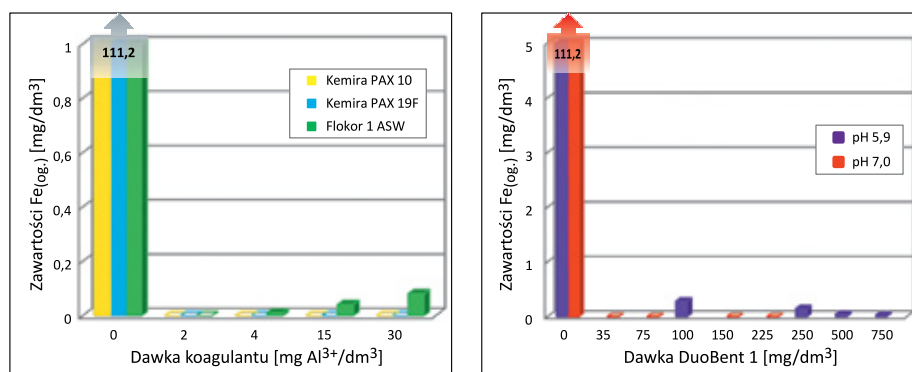
Podczas prac związanych z oczyszczaniem wód złożowych obok oznaczania mętności prowadzono analizy pod kątem wyznaczenia wskaźnika  $\text{ChZT}_{(\text{Cr})}$  oraz zawartości żelaza ogólnego w oczyszczonej wodzie. Wyniki analiz zilustrowano na rysunkach 1–8.

Interpretacja wyników zilustrowanych na rysunkach 1–2 wskazuje, że optymalnym sposobem usuwania zanieczyszczeń z wody złożowej W zb. jest rozproszenie w niej preparatu bentonitowego DuoBent 1 w dawce  $150 \text{ mg}/\text{dm}^3$  i intensywne mieszanie przez około 15 min, a następnie sedimentacja powstałego osadu. W wyniku tej operacji uzyskano obniżenie wskaźnika  $\text{ChZT}_{(\text{Cr})}$  z  $23\,884 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$  do  $22\,302 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ , co stanowi 6,6% redukcji. W oczyszczonej wodzie nie stwierdzono obecności żelaza.



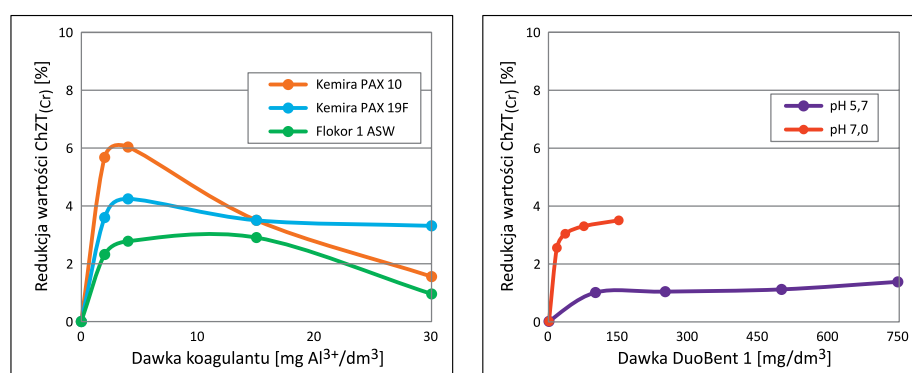
**Rysunek 1.** Wpływ rodzaju i dawek środków chemicznych stosowanych podczas oczyszczania wody złożowej W zb. na zmiany wartości wskaźnika  $\text{ChZT}_{(\text{Cr})}$

**Figure 1.** Influence of types and doses of chemical agents used during the treatment of W zb. reservoir water on changes in the value of the COD (Cr) index



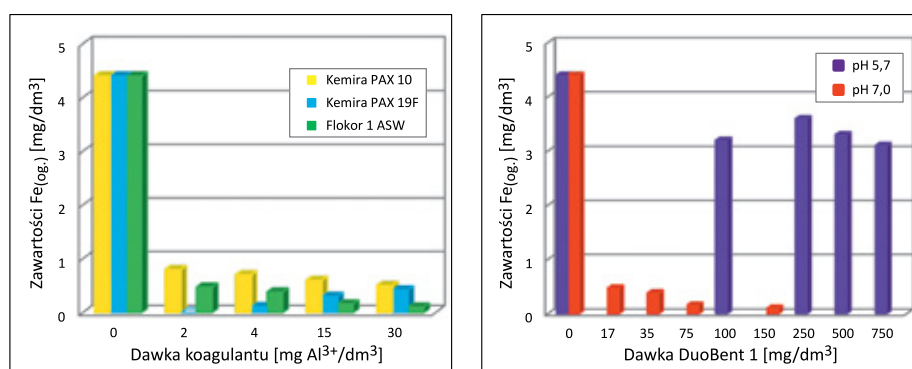
**Rysunek 2.** Wpływ rodzaju i dawek środków chemicznych stosowanych podczas oczyszczania wody złożowej W zb. na zmiany zawartości żelaza ogólnego

**Figure 2.** Influence of types and doses of chemicals used during the treatment of W zb. reservoir water on changes in total iron content



**Rysunek 3.** Wpływ rodzaju i dawek środków chemicznych stosowanych podczas oczyszczania wody złożowej J-1 na zmiany wartości wskaźnika  $ChZT_{(Cr)}$

**Figure 3.** Influence of types and doses of chemical agents used during the treatment of J-1 reservoir water on changes in the value of the COD (Cr) index



**Rysunek 4.** Wpływ rodzaju i dawek środków chemicznych stosowanych podczas oczyszczania wody złożowej J-1 na zmiany zawartości żelaza ogólnego

**Figure 4.** Influence of types and doses of chemicals used during the treatment of J-1 reservoir water on changes in total iron content

Interpretacja wyników zilustrowanych na rysunkach 3–4 wskazuje, że najbardziej efektywnym procesem oczyszczania wody złożowej z separatora odwiertu J-1 jest koagulacja zanieczyszczeń w niej zawartych za pomocą koagulantu Kemira PAX XL 10 w dawce 2 mg  $Al^{3+}/dm^3$ , a następnie flokulacja z wykorzystaniem 0,05% środka Stabpol. Zastosowanie tej dawki koagulantu spowodowało redukcję wartości

wskaźnika  $ChZT_{(Cr)}$  o 5,7% oraz zawartości żelaza ogólnego do 0,8 mg/dm<sup>3</sup>.

Spośród metod oczyszczania wody złożowej z odwiertu E-1 jako optymalne procesy wyróżnić należy dwa spośród przebadanych:

- koagulację z wykorzystaniem dawki 4 mg  $Al^{3+}/dm^3$  koagulantu Kemira XL PAX 10, a następnie flokulację 0,05-proc.

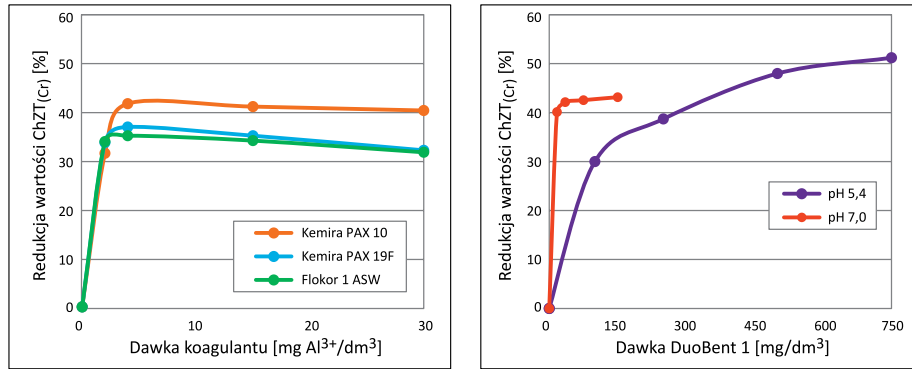
roztworem Stabpol (redukcja:  $ChZT_{(Cr)}$  o 42,1%, Feog. z 4,2 mg/dm<sup>3</sup> do 0,16 mg/dm<sup>3</sup>);

- wprowadzenie do oczyszczanej wody 17 mg/dm<sup>3</sup> preparatu DuoBent 1 (redukcja:  $ChZT_{(Cr)}$  o 40,1%, Feog. z 4,2 mg/dm<sup>3</sup> do 0 mg/dm<sup>3</sup>) (rysunki 5–6).

Zilustrowane na rysunkach 7–8 wyniki procesu usuwania zanieczyszczeń z wody złożowej pobranej z odwiertu WG-1

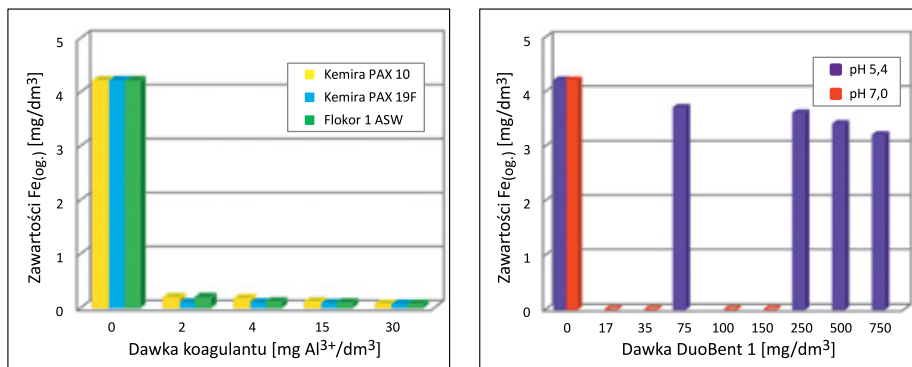
wykazały, że korzystne jest jej oczyszczenie z wykorzystaniem substancji obciążającej DuoBent 1 w dawce 300 mg/dm<sup>3</sup>. Oczyszczona woda charakteryzowała się zawartością żelaza ogólnego na poziomie 0,33 mg/dm<sup>3</sup> oraz redukcją wartości wskaźnika  $ChZT_{(Cr)}$  o 3,9%.

Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki badań wskazują na to, że podczas oczyszczania wód złożowych, niezależnie



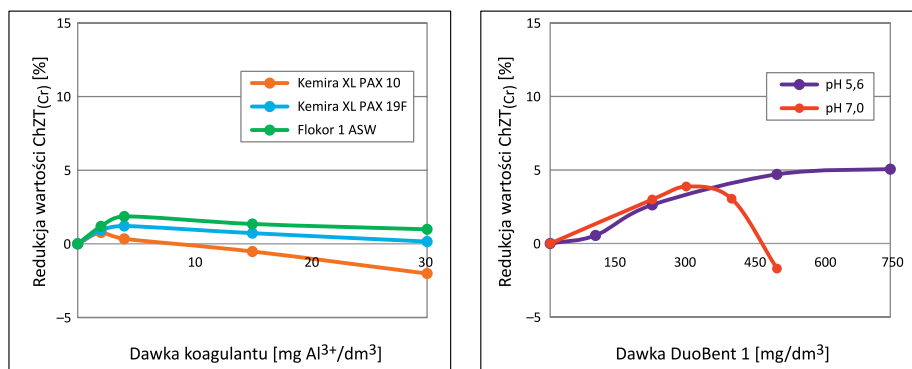
**Rysunek 5.** Wpływ rodzaju i dawek środków chemicznych stosowanych podczas oczyszczania wody złożowej E-1 na zmiany wartości wskaźnika  $ChZT_{(Cr)}$

**Figure 5.** Influence of types and doses of chemical agents used during the treatment of E-1 reservoir water on changes in the value of the COD (Cr) index



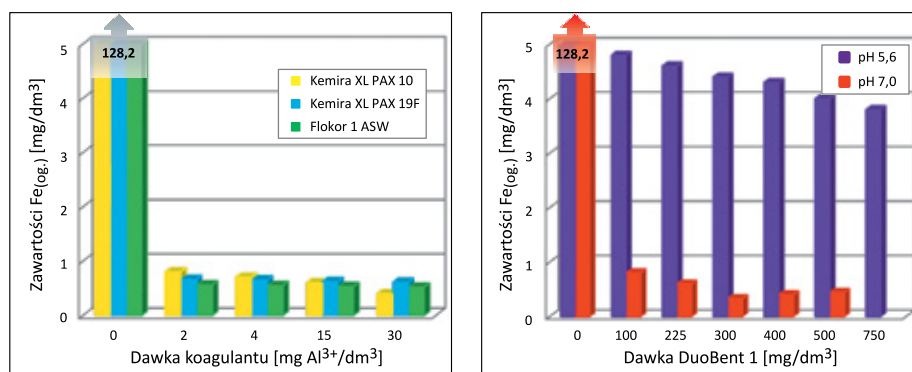
**Rysunek 6.** Wpływ rodzaju i dawek środków chemicznych stosowanych podczas oczyszczania wody złożowej E-1 na zmiany zawartości żelaza ogólnego

**Figure 6.** Influence of types and doses of chemicals used during the treatment of E-1 reservoir water on changes in total iron content



**Rysunek 7.** Wpływ rodzaju i dawek środków chemicznych stosowanych podczas oczyszczania wody złożowej WG-1 na zmiany wartości wskaźnika  $ChZT_{(Cr)}$

**Figure 7.** Influence of types and doses of chemical agents used during the treatment of WG-1 reservoir water on changes in the value of the COD (Cr) index



**Rysunek 8.** Wpływ rodzaju i dawek środków chemicznych stosowanych podczas oczyszczania wody złożowej WG-1 na zmiany zawartości żelaza ogólnego w oczyszczonej wodzie

**Figure 8.** Influence of the type and doses of chemicals used during the treatment of WG-1 deposit water on changes in total iron content in the treated water

od stosowanych metod, korzystne jest uprzednie doprowadzenie ich do odczynu obojętnego (pH 7). W takich warunkach zawarte w wodzie związki żelaza przechodzą w formy nierozpuszczalne, które wraz z obecną w roztworze substancją obciążającą bądź też na drodze prowadzonych w oczyszczanych wodach koagulacji i flokulacji przechodzą do łatwo sedymentującego osadu. Żelazo ogólne, którego niewielkie ilości oznaczono w oczyszczonych wodach złożowych (po korekcie odczynu do pH 7,0), występuje w postaci koloidu, który można oddzielić na drodze filtracji.

Eliminacja żelaza z oczyszczanych wód, zwłaszcza przeznaczonych do zatłoczenia do horyzontu chłonnego, jest ważna z uwagi na jego łatwość wytrącania się w postaci osadu, co grozi kolmatacją strefy przyodwiertowej odwiertu zatłaczającego.

W przedstawionych badaniach wykazano, że zanieczyszczone wody złożowe można skutecznie oczyszczać w procesie koagulacji i flokulacji lub poprzez sedymentację osadów w nich zawartych w obecności substancji balastującej – preparatu bentonitowego DuoBent 1.

### Podsumowanie

W artykule przedstawiono zagadnienia z zakresu technik oczyszczania wód zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi i osadami.

Spośród materiałów dostępnych na rynku rozpoznano, wytypowano i przebadano te, które wspomagają proces usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych i osadów z wód:

- koagulanty glinowe: Kemira PAX XL 10, Kemira PAX XL 19F, Flokor 1 ASW oraz flokulant Stabpol;
- substancję balastującą osady – preparat bentonitowy DuoBent 1.

Przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych procesy oczyszczania wód z wykorzystaniem koagulacji i flokulacji oraz

wprowadzenia do oczyszczanej wody substancji balastującej osady umożliwiły wybór optymalnych sposobów usuwania z wód zanieczyszczeń.

Przedstawione w artykule wyniki prac laboratoryjnych sugerują obiecujące efekty technologiczne związane z efektywnym usuwaniem substancji ropopochodnych i osadów z wód w kontekście przygotowania ich do nawadniania złóż oraz możliwości wykorzystania jako wód użytkowych.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badania efektywności metod usuwania substancji ropopochodnych z wód w procesach ich oczyszczania* – praca INiG – PIB na zlecenie MEiN; nr zlecenia: 0037/KE/2021, nr archiwalny: DK-4100-0025/2021.

### Literatura

- Ahmadun F.-R., Pendashteh A., Abdullah L.Ch., Biak D.R.A., Madaeni S.S., Abidin Z.Z., 2009. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3): 530–551. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.044.
- Costello J.A., 1974. Cathodic depolarization by sulphate-reducing bacteria. *South African Journal of Science*, 70(7): 202–204.
- Gaździk B., Pajda M., 2013. Wpływ środków powierzchniowo czynnych o działaniu dyspergującym na właściwości fizykochemiczne i funkcjonalne inhibitorów parafin do wysokoparafinowych rop naftowych. *Nafta-Gaz*, 69(4): 319–328.
- Gorin K.V., Sergeeva Y.E., Butylin V.V., Komova A.V., Pojidaev V.M., Badranova G.U., Shapovalova A.A., Konova I.A., Gotovtsev P.M., 2015. Methods coagulation/flocculation and flocculation with ballast agent for effective harvesting of microalgae. *Bioresource Technology*, 193: 178–184. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.06.097.
- Hem J.D., 1989. Study and interpretation of the chemical characteristic of natural water. *U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254*. <<https://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2254/pdf/wsp2254a.pdf>> (dostęp: 26.10.2021).
- Igunnu E.T., Chen G.Z., 2014. Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9: 157–177. DOI: 10.1093/ijlct/cts049.
- Jakubowicz P., 2020. Badania zastosowania chlorków poliglinu w procesie koagulacji zanieczyszczeń w wodach złożowych



- o szerokim zakresie pH. *Nafta-Gaz*, 76(11): 807–815. DOI: 10.18668/NG.2020.11.06.
- Janocha A., Kluk D., 2013. Przyczynkowe analizy radonu w gazie ziemnym z wybranych kopalń w aspekcie zagrożenia radiacyjnego. *Nafta-Gaz*, 69(4): 297–301.
- Janocha A., Kluk D., 2021. Badania możliwości zastosowania materiałów obciążających do wspomaganie oczyszczania wód złożowych. *Nafta-Gaz*, 77(4): 255–263. DOI: 10.18668/NG.2021.04.05.
- Jarvis P., Buckingham P., Holden B., Jefferson B., 2009. Low energy ballasted flotation. *Water Research*, 43(14): 3427–3434. DOI: 10.1016/j.watres.2009.05.003.
- Kakooei S., Ismail M.Ch., Ariwahjoedi B., 2012. Mechanisms of Microbiologically Influenced Corrosion: A Review. *World Applied Sciences Journal*, 17(4): 524–531.
- King J.G., Francis-Lacroix K.S., Orosco Ch., 2021. A potential approach for paraffin control for wells in South West Trinidad oilfields using wax inhibitors and paraffin solvent. *Conference materials. SPE Trinidad and Tobago Section Energy Resources*. DOI: 10.2118/200966-MS.
- Kluk D., 2020. Badania kompatybilności wód złożowych z utworów cechsztynu i czerwonego spągowca w aspekcie zatłaczania do warstw chłonnych. *Nafta-Gaz*, 76(7): 474–483. DOI: 10.18668/NG.2020.07.06.
- Munger Z.W., Carey C.C., Gerling A.B., Hamre K.D., Doubek J.P., Klepatzki S.D., McClure R.P., Schreiber M.E., 2016. Effectiveness of hypolimnetic oxygenation for preventing accumulation of Fe and Mn in a drinking water reservoir. *Water Research*, 106: 1–14. DOI: 10.1016/j.watres.2016.09.038.
- Lee K.E., Norhashimah M., Teng T.T., Poh B.T., 2012. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: a review. *Chemical Engineering Journal*, 203: 370–386. DOI: 10.1016/j.cej.2012.06.109.
- Li H., Yang J., Zhang L., Zou H., Li D., Wang Q., Meng D., Lu M., 2019. Influence of thermophilic sulfate-reducing bacteria and deposited CaCO<sub>3</sub> on the corrosion of water injection system. *Engineering Failure Analysis*, 95: 359–370. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2018.09.029.
- Pedersen K.S., Rønningsen H.P., 2003. Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point and viscosity of waxy crude oils. *Energy and Fuels*, 17: 321–328.
- Rózkowski A., Zawadzka E., 2009. Geneza i chemizm składu gazowego wód podziemnych w bloku górnośląskim. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 436: 411–428.
- Saththasivam J., Loganathan K., Sarp S., 2016. An overview of oil-water separation using gas flotation systems. *Chemosphere*, 144: 671–680. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.08.087.
- Shpiner R., Liu G., Stuckey D.C., 2009. Treatment of oilfield produced water by waste stabilization ponds: Biodegradation of petroleum-derived materials. *Bioresource Technology*, 100(24): 6229–6235. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.07.005.
- Steliga T., 1995. Zastosowanie węgla aktywnych w procesach oczyszczania ścieków w kopalniach ropy naftowej i gazu ziemnego. *Nafta-Gaz*, 51(8): 303–310.
- Steliga T., 2000. Sposoby oczyszczania ścieków i wód złożowych w kopalniach ropy naftowej i gazu ziemnego. *Inżynieria Ekologiczna*, 2: 14–22.
- Tomaszewska B., Bodzek, M., 2013. The removal of radionuclides during desalination of geothermal waters containing boron using the BWRO system. *Desalination*, 309: 284–290. DOI: 10.1016/j.desal.2012.10.027.
- Tzoupanos N.D., Zouboulis A.I., 2011. Preparation, characterisation and application of novel composite coagulants for surface water treatment. *Water Research*, 45(12): 3614–3626. DOI: 10.1016/j.watres.2011.04.009.
- Uliasz-Misiak B., Chruszcz-Lipska K., 2017. Aspekty hydrogeochemiczne związane z mieszaniami wód złożowych zatłaczanych do złoża węglowodorów. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 33(2): 69–80. DOI: 10.1515/gospo-2017-0017.
- Veil J.A., Puder M.G., Elcock D., Redweik R.J., Jr., 2004. A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane. *US Department of Energy National Energy Technology Laboratory*. DOI: 10.2172/821666.
- Zhang Z., Nong H., Li Y., Zhao L., Gao H., 2020. Effects of ballasting particles on settling rate of iron ore tailings. *Particulate Science and Technology*, 38(4): 427–432. DOI: 10.1080/02726351.2018.1558320.
- Zhou Z., Yang Y., Li X., Gao W., Liang H., Li G., 2012. Coagulation efficiency and flocs characteristics of recycling sludge during treatment of low temperature and micro-polluted water. *Journal of Environmental Sciences*, 24(6): 1014–1020. DOI: 10.1016/S1001-0742(11)60866-8.



Dr hab. inż. Teresa STELIGA, prof. INiG – PIB  
Kierownik Zakładu Technologii Eksploatacji Płynów  
Złożowych  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [teresa.steliga@inig.pl](mailto:teresa.steliga@inig.pl)



Dr inż. Dorota KLUK  
Adiunkt w Zakładzie Technologii Eksploatacji  
Płynów Złożowych  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [dorota.kluk@inig.pl](mailto:dorota.kluk@inig.pl)



Dr Piotr JAKUBOWICZ  
Adiunkt w Zakładzie Technologii Eksploatacji  
Płynów Złożowych  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [piotr.jakubowicz@inig.pl](mailto:piotr.jakubowicz@inig.pl)