

Anna Krasieńska, Anna Król, Ewa Kukulska-Zajęc
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Ocena szkodliwosci odpadów wiertniczych na podstawie badań wyciągów wodnych

Odpady wiertnicze stanowią zasadniczą część odpadów generowanych przez górnictwo nafty i gazu. Gospodarkę tymi odpadami (magazynowanie, unieszkodliwianie) regulują nowe przepisy unijne i krajowe, które zawierają wymagania dotyczące oceny właściwości odpadów. W pracy omówiono pokrótce te wymagania, ze szczególnym uwzględnieniem zalecanych metod sporządzania wyciągów wodnych, których badanie umożliwia określenie zawartości stałych, rozpuszczalnych zanieczyszczeń. Przedstawiono i porównano wyniki badań wyciągów wodnych sporządzonych różnymi metodami, tj. dotychczas stosowaną metodą statyczno-quasi-dynamiczną i metodami dynamicznymi podanymi w normach PN-EN 12457 oraz sformułowano wnioski dotyczące nowego sposobu prowadzenia badań odpadów i możliwości wykorzystania, w celach porównawczych, wyników danych historycznych.

Assessment of drilling waste toxicity on the base of examination of leaches

Drilling waste make a majority of waste generated during oil and gas explorations and productions activities. New legal acts on waste managements (European and Polish) include requirements on waste properties assessment. In paper these requirements are shortly reviewed, with particular attention on leaching tests that enable to determine soluble contaminants. The measurement results of parameters characterizing pollutant content in leaches prepared with different methods (static-quasi-dynamic and dynamic described in PN-EN 12457) are presented and compared. Conclusions on new way of waste investigation and on possibility to compare results with historical data are drawn.

Wprowadzenie

Zwiększenie ilości powstających odpadów staje się coraz poważniejszym problemem w skali lokalnej, krajowej, regionalnej i światowej. Ze względu na rosnącą liczbę ludności, zwiększającą się produkcję dóbr konsumpcyjnych oraz coraz szybszy postęp technologiczny, następuje skrócenie „długość życia” niektórych grup produktów, szczególnie tych powszechnego użytku, a więc rośnie ilość odpadów komunalnych. Równocześnie w bardzo szybkim tempie rośnie też ilość generowanych odpadów przemysłowych, z których tylko część poddawana jest unicestwieniu bądź recyklingowi, a reszta trafia na składowiska. Gospodarka odpadami regulowana jest licznymi przepisami, z uwagi na potencjalne zagrożenia jakie mogą one stwarzać dla środowiska i zdrowia ludzkiego, ze względu na swoją toksyczność, palność, wybuchowość, rakotwórczość czy mutagenność.

Zarówno procesy odzysku, jak i wszelkie kroki zmierzające do unieszkodliwiania odpadów (np. termiczne przekształcanie, składowanie w składowiskach podziemnych lub naziemnych, obróbka biologiczna, obróbka w glebie i ziemi), wymagają wiedzy o ich właściwościach, w tym o ich składzie chemicznym. Wiedzę tę gromadzi się w wy-

niku badań odpadów i ich wyciągów wodnych [1, 2, 7, 8]. W przypadku gdy odpady mają być przekazane na składowiska, prawo wymaga sporządzenia ich podstawowej charakterystyki, której istotnym elementem jest ocena zawartości zanieczyszczeń mogących przenikać z odpadu do środowiska gruntowo-wodnego. Ocenę taką przeprowadza się na podstawie badania wyciągów wodnych odpadów, które powinny być sporządzone w sposób opisany w normach serii PN-EN 12457:

- PN-EN 12457-1 (luty 2006) – *Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 1: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 2 l/kg w przypadku materiałów o wysokiej zawartości fazy stałej i wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).*
- PN-EN 12457-2 (luty 2006) – *Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku*

materialów o wysokiej zawartości fazy stałej i wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).

- PN-EN 12457-3 (luty 2006) – *Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 3: Dwustopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 2 l/kg i 8 l/kg w przypadku materiałów o wysokiej zawartości fazy stałej i wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).*
- PN-EN 12457-4 (luty 2006) – *Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 4: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).*

Wymienione metody znormalizowane, opracowane z myślą o różnych typach odpadów, powinny zastąpić stosowane dotychczas metody, opisane w normach krajowych lub opracowane na użytek własny przez laboratoria wykonujące badania odpadów. Wśród odpadów przemysłowych odrębną grupę stanowią odpady pochodzące z rzemysłu wydobywczego, do których zaliczane są m.in. odpady wiertnicze [9]. Obowiązki prawne dotyczące gospodarowania takimi odpadami nałożone są w Polsce nie tylko przez akty prawne dotyczące ogółu odpadów, tj:

- Ustawę z dnia 27 kwietnia 2001 roku – *Prawo ochrony środowiska* (Dz.U. 2001, Nr 62, poz. 627, wraz z późniejszymi zmianami),

- Ustawę z dnia 27 kwietnia 2001 roku o odpadach (Dz.U. 2001, Nr 62, poz. 628, wraz z późniejszymi zmianami),
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz.U. 2005, Nr 186, poz. 1553, wraz z późniejszymi zmianami),

lecz także przez:

- Ustawę z dnia 10 lipca 2008 roku o odpadach wydobywczych (Dz.U. 2008, Nr 138, poz. 865),
- Ustawę z dnia 4 lutego 1994 roku – *Prawo geologiczne i górnicze* (Dz.U. 1994, Nr 27, poz. 96, wraz z późniejszymi zmianami) oraz
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 22 sierpnia 2007 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów na składowiska podziemne (Dz.U. 2007, Nr 163, poz. 1156).

Ze względu na to, że normy PN-EN 12457 nie uwzględniają specyficznych właściwości odpadów wiertniczych [3, 4, 5, 6], konieczne było przeprowadzenie badań, które pozwoliłyby:

- ocenić przydatność metod opisanych w normach PN-EN 12457 do oceny zawartości zanieczyszczeń w tych odpadach,
- porównać wyniki oceny szkodliwości odpadów uzyskanej metodami dotychczas stosowanymi i metodami opisanymi w normach PN-EN 12457,
- sprawdzić czy istnieje konieczność i wskazać ewentualny sposób modyfikacji metod opisanych w normach PN-EN 12457, w przypadku zastosowania ich do badania odpadów wiertniczych.

Metodyka i materiał badawczy

Efektywność wymywania zanieczyszczeń z odpadów zależy od wielu czynników, wśród których należy wymienić:

- chemiczne właściwości odpadu (rodzaj zanieczyszczeń i matrycy),
- charakter cieczy wymywającej,
- czas kontaktu cieczy wymywającej z odpadem,
- warunki kontaktu cieczy wymywającej z odpadem (temperatura, stosunek ilościowy fazy ciekłej do stałej (L/S), wymiary cząstek, prowadzenie procesu w sposób statyczny lub dynamiczny),
- chemiczny, fizyczny i geotechniczny charakter środowiska, w którym znajduje się odpad.

Odpady wiertnicze przeznaczone do unieszkodliwienia, czyli urobek oraz zużyta płuczka, różnią się zarówno

właściwościami, jak i zawartością zanieczyszczeń. Urobek zawiera głównie składniki mineralne pochodzące ze zwiercin i zawarte w płuczce; charakteryzuje się zawartością wody w granicach 30-40% i na ogół niewielką zawartością wymywanych ładunków chemicznych. Zużyta płuczka ma charakter szlamu o wysokiej zawartości wody (70-80%) i znaczącej zawartości rozpuszczalnych organicznych i nieorganicznych substancji chemicznych.

Dotychczas stosowany sposób sporządzania wyciągów wodnych odpadów wiertniczych polegał na ekstrakcji próby odpadu (w stanie roboczym, tj. po mechanicznej homogenizacji) wodą, dodaną w proporcji 10 części wagowych wody na 1 część wagową próby – ekstrakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, w warunkach okresowego mieszania.

Normy PN-EN 12457 stosuje się dla materiału badawczego, który pierwotnie lub po obróbce wstępnej ma wielkość cząstek poniżej 4 mm (normy PN-EN 12457-1, PN-EN 12457-2 oraz PN-EN 12457-3), lub poniżej 10 mm (norma PN-EN 12457-4). Uśrednioną próbkę spełniającą warunek wielkości uziarnienia poddaje się kontaktowi z wodą w warunkach dynamicznych. W normach założono, że pomiędzy fazą ciekłą a fazą stałą podczas trwania badania ustalony jest stan równowagi, lub stan zbliżony do stanu równowagi. Pozostałość fazy stałej oddziela się za pomocą filtracji, a właściwości odcieku wodnego bada się metodami opracowanymi w odniesieniu do analizy wody, przystosowanymi do spełniania kryteriów analizy odcieków.

Trzy normy serii PN-EN 12457 (PN-EN 12457-1, PN-EN 12457-2 i PN-EN 12457-4) opisują jednostopniowy proces wymywania zanieczyszczeń z odpadów i podają taki sam sposób postępowania, a różnice dotyczą stosunku cieczy wymywającej do fazy stałej (odpadu); w normie PN-EN 12457-1 stosunek ten wynosi 2 l/kg, natomiast w normach PN-EN 12457-2 i PN-EN 12457-4 jest on równy 10 l/kg. Norma PN-EN 12457-3 opisuje dwustopniowy proces wymywania zanieczyszczeń z odpadów.

Procedury zalecane w normach PN-EN 12457 mają zastosowanie do odpadów o wysokiej zawartości fazy stałej; udział suchej masy powinien wynosić co najmniej 33% i powinien być taki, by umożliwić mieszanie i uzyskanie po ekstrakcji wystarczającej do badań ilości wyciągu wodnego.

W ramach pracy zdecydowano się na przetestowanie przydatności norm PN-EN 12457-2 oraz PN-EN 12457-3, natomiast nie uwzględniono norm PN-EN 12457-1 oraz PN-EN 12457-4; pierwszej – z powodu trudności przy rozdzieleniu fazy ciekłej i stałej oraz zbyt małej ilości uzyskiwanego wyciągu wodnego, a drugiej – ze względu na wielkość cząstek odpadu.

Do badań wytypowano sześć prób odpadów, w tym pięć prób odpadów wiertniczych (odpady od 1 do 5) oraz, w celach porównawczych, jedną próbę odpadu przemysłowego, pochodzącego z przydomowej kotłowni (odpad 6). Wśród badanych odpadów wiertniczych, próby 2 i 4 to szlam wiertniczy (płuczka), natomiast próby oznaczone numerami 1, 3, 5 – to urobek (odpad) wiertniczy.

Próbkę odpadu przemysłowego (6), w celu lepszego uśrednienia, wysuszono wstępnie do stanu powietrzno-suchego i przygotowano do badań – traktując ją jako próbę w stanie roboczym.

Należy podkreślić, że odpadów wiertniczych ze względu na ich specyficzny charakter (tj. półstałą konsystencję) nie można przygotować do badań zgodnie ze wszystkimi

zaleceniami norm PN-EN 12457-2 oraz PN-EN 12457-3. W obu normach zakłada się bowiem, że materiał badawczy, który po rozkruszeniu zawiera co najmniej 95% masowych ziaren o wielkości mniejszej niż 4 mm, należy przesiać, by utworzyć próbę do badań. Jeśli ze względu na zbyt dużą wilgotność przesianie jest niemożliwe; próbę należy wysuszyć w temperaturze do 40°C. Takie postępowanie w przypadku wielu odpadów wiertniczych, a zwłaszcza szlamu, może nie dawać pożądanych rezultatów. Aby to sprawdzić, niewielkie ilości czterech odpadów wiertniczych poddano suszeniu w temperaturze 40°C. Dwa odpady, oznaczone symbolami 1 i 3 (urobek), wysuszono, rozdrobniono i przesiano oraz poddano procesowi wymywania, a następnie rezultaty badania tak uzyskanego ekstraktu porównano z wynikami badań ekstraktu otrzymanego z próbki w stanie roboczym. Próby wysuszenia odpadów oznaczonych numerami 2 i 4 (szlamy) zakończyły się niepowodzeniem. Suszenie trwało bardzo długo, a ilość uzyskiwanego materiału była mała. Ponadto na suszonej powierzchni tworzyła się nieprzepuszczalna warstewka (za jej tworzenie odpowiedzialne są chlorki zawarte w odpadzie), pod którą pozostawała woda. Niszczenie tej warstwy powoduje straty, prawdopodobnie niejednakowe, w stosunku do wszystkich składników odpadu i może mieć ujemny wpływ na wyniki badań.

We wszystkich próbach badanych odpadów oznaczono zawartość wody (tablica 1), uwzględnianą następnie w obliczeniach zawartości zanieczyszczeń, odniesionej do jednostki masy odpadu suchego. W tablicy 1, oprócz numeru próby, zaznaczono także do jakiego rodzaju próby odnosi się wynik (*r* – próba w stanie roboczym, *s* – próba wysuszona w temperaturze 40°C).

Tablica 1. Zawartość wody w badanych odpadach

Nr próbki	Zawartość wody [%]
1r	38,8
1s	0,67
2r	22,1
3r	9,6
3s	0,12
4r	59,7
5r	26,6
6r	13,0

Ekstrakty wodne sześciu odpadów do badań przygotowano:

- o w sposób poprzednio stosowany – odważkę próby ekstrahowano wodą dodaną w proporcji 10 części

- wagowych wody na 1 część wagową próby w stanie roboczym (odpowiednio 1000 g wody na 100 g próbki); ekstrakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, w warunkach okresowego mieszania,
- w sposób zalecany w normie PN-EN 12457-2 – do ekstrakcji użyto próbki o masie M_w , przy założeniu, że odpowiada ona 90 g próbki w stanie suchym; ciecz wymywającą (wodę) dodano w ilości L – zapewniającej stosunek fazy stałej do cieczy 1:10; ekstrakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, w warunkach ciągłego mieszania,
 - w sposób zalecany w normie PN-EN 12457-3 – masa próbki użytej do ekstrakcji M_w odpowiadała 175 g próbki w stanie suchym; ilość cieczy wymywającej (wody) L_2 w pierwszym etapie ekstrakcji zapewniała stosunek cieczy do fazy stałej 2 l/kg; ekstrakcję tę prowadzono przez 6 godzin w temperaturze pokojowej, w warunkach ciągłego mieszania. Po zakończeniu ekstrakcji, w miarę możliwości zdekantowano ciecz z nad osadu, który następnie poddano drugiemu wymywaniu, poprzez dodanie wody w ilości L_8 – zapewniającej sumaryczny stosunek cieczy do fazy stałej 10 l/kg. Drugą ekstrakcję prowadzono przez 18 godzin w temperaturze pokojowej, w warunkach ciągłego mieszania.

We wszystkich przypadkach, po zakończeniu całego procesu ekstrakcji wyciąg wodny sączono przez średni sączek bibułowy i odwirowywano.

Przy badaniu dwustopniowym, ilości odcieku uzyskiwane w pierwszym etapie wymywania były bardzo małe lub też w ogóle nie można było oddzielić odcieku

od fazy stałej. Jest to spowodowane specyficznym charakterem odpadów wiertniczych zawierających cząstki ilaste, które w wodzie tworzą trudno opadające, drobno zdyspergowane zawiesiny. W związku z tym pierwszego odcieku nie poddawano analizom, lecz łączono z odciekiem otrzymywanym w drugim etapie wymywania. W tak połączonych odciekach oznaczano następnie sumaryczne stężenia składników, wyrażone w mg/l.

Celem pracy było porównanie różnych sposobów sporządzania wyciągów wodnych, zatem spośród badań, które należy przeprowadzić zgodnie z wymaganiami prawa dla wyciągów wodnych odpadów przeznaczonych do składowania, wybrano badania tylko kilku parametrów tj.:

- stężenia masowego stałych substancji rozpuszczonych (według PN-C-04541:1978),
- stężenia masowego chlorków (Cl⁻) (według PN-ISO 9297:1994),
- stężenia masowego siarczanów(VI) (SO₄²⁻) (według PN-ISO 9280:2002),
- stężenia masowego metali ciężkich: cynku i rtęci (Zn i Hg) (według PN-ISO 11047:2001 i PN-C-04570.01:1992 dla cynku, a w przypadku rtęci oznaczenie wykonano dedykowanym spektrometrem absorpcji atomowej AMA 254).

Ponadto określono chemiczne zapotrzebowanie tlenu (według PN-ISO 6060:2006), pH (według PN-C-04540.01:1990) i przewodność elektryczną właściwą (według PN-EN 27888:1999) ekstraktów, by uzyskać możliwość porównania efektywności ekstrakcji organicznych reduktorów i elektrolitów.

Wyniki badań wyciągów wodnych odpadów

W tabelicy 2 zestawiono wyniki uzyskane dla wyciągów wodnych: sporządzonych z prób odpadów w stanie roboczym i z prób odpadów wysuszonych w temperaturze 40°C.

Wyniki otrzymane dla wyciągów wodnych odpadów wiertniczych wysuszonych w temperaturze 40°C nie odbiegają w sposób znaczący od rezultatów otrzymanych dla wyciągów wodnych prób odpadów w stanie roboczym – różnice w przypadku wszystkich badanych parametrów mieszczą się w zakresie niepewności metody. Oznacza to, że badanie prób odpadów wiertniczych w stanie roboczym może być podstawą do oceny ich szkodliwości dla środowiska. Specyficzne właściwości odpadów wiertniczych powodują, że zalecane w normach serii PN-EN 12457 suszenie uwodnionych odpadów przed sporządzeniem ekstraktu nie jest korzystne, gdyż w przypadku odpadów o dużym stopniu zasolenia prowadzi do zmian właściwości

próbki pierwotnej, a ponadto zawsze znacząco wydłuża czas badań, nie przynosząc poprawy w ocenie szkodliwości.

Wyniki badań otrzymane dla wyciągów wodnych odpadów wiertniczych w stanie roboczym oraz odpadu przemysłowego, jak również obliczone zawartości zanieczyszczeń w odpadach, odniesione do kilograma suchej masy, zamieszczono w tablicach od 3 do 8.

Zamieszczone w tabelicy 3 wyniki, charakteryzujące – ocenioną na podstawie badania wyciągów wodnych przygotowanych w różny sposób – zawartość rozpuszczalnych reduktorów w odpadach, są bardzo zbliżone do siebie i nie pozwalają na jednoznaczny wybór którejś z metod przygotowania ekstraktów. Wyniki badań ekstraktów przygotowanych jednoetapowo i dwuetapowo według PN-EN 12457 dla odpadów wiertniczych 2, 3, 4 i 5 różnią się tylko w granicach niepewności metody. Efektywność

Tablica 2. Zestawienie zawartości poszczególnych zanieczyszczeń w wyciągach wodnych badanych odpadów i w odpadach, otrzymane dla prób odpadów w stanie roboczym i prób odpadów wysuszonych w temperaturze 40°C

Zawartość w wyciągu wodnym odpadu/ zawartość w odpadzie		Odpad 1 wyciąg 1:10 ekstrakcja jednoetapowa (PN-EN 12457-2)		Odpad 3 wyciąg 1:10 ekstrakcja jednoetapowa (PN-EN 12457-2)		Odpad 1 wyciąg 1:10 ekstrakcja dwuetapowa (PN-EN 12457-3)		Odpad 3 wyciąg 1:10 ekstrakcja dwuetapowa (PN-EN 12457-3)	
		próbka w stanie roboczym	próbka po suszeniu w 40°C	próbka w stanie roboczym	próbka po suszeniu w 40°C	próbka w stanie roboczym	próbka po suszeniu w 40°C	próbka w stanie roboczym	próbka po suszeniu w 40°C
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT)	mgO ₂ /l	1 971	1 756	361	400	2 324	1 971	387	473
	mgO ₂ /kg s.m.	19 710	17 560	3 610	4 000	23 240	19 710	3 870	4 730
Zawartość substancji rozpuszczonych	mg/l	5 700	5 590	42 610	40 390	6 420	6 190	44 160	40 540
	mg/kg s.m.	57 000	55 900	426 100	403 900	64 200	61 900	441 600	405 400
Zawartość chlorków	mg/l	2 446	2 517	22 690	23 400	2 730	2 730	23 400	21 980
	mg/kg s.m.	24 460	25 170	226 900	234 000	27 300	27 300	234 000	219 800
Zawartość siarczanów	mg/l	32,7	43,2	2 840	2 754	34,6	36,6	3 007	2 531
	mg/kg s.m.	327	432	28 400	27 540	346	366	30 070	25 310
Zawartość cynku	mg/l	< 0,02	< 0,02	0,048	0,048	< 0,02	< 0,02	0,098	0,11
	mg/kg s.m.	< 0,2	< 0,2	0,48	0,48	< 0,2	< 0,2	0,98	1,12
Zawartość rtęci	mg/l	< 0,0005	< 0,0005	0,00083	0,00075	< 0,0005	< 0,0005	0,0022	0,0016
	mg/kg s.m.	< 0,005	< 0,005	0,0083	0,0075	< 0,005	< 0,005	0,022	0,016

Tablica 3. Zawartość rozpuszczalnych reduktorów w badanych odpadach, określona poprzez wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) wyciągów wodnych odpadów

Zawartość w wyciągu wodnym odpadu*/ zawartość w odpadzie		Nr próbki					
		1	2	3	4	5	6
Wyciąg 1:10/odpad metoda ekstrakcji poprzednio stosowana	mgO ₂ /l	964	628	280	1 007	542	3,4
	mgO ₂ /kg s.m.	16 360	8 240	3 127	26 480	7 581	40
Wyciąg 1:10/odpad ekstrakcja jednoetapowa (PN-EN 12457-2)	mgO ₂ /l	1 971	1 093	361	2 203	572	2,6
	mgO ₂ /kg s.m.	19 710	10 930	3 610	22 030	5 720	26
Wyciąg 1:10/odpad ekstrakcja dwuetapowa (PN-EN 12457-3)	mgO ₂ /l	2 324	1 054	387	2 263	598	5,2
	mgO ₂ /kg s.m.	23 240	10 540	3 870	22 630	5 980	52

*wyciąg wodny przygotowany z próbki odpadu w stanie roboczym

Tablica 4. Zawartość substancji rozpuszczonych w wyciągach wodnych badanych odpadów i w odpadach

Zawartość w wyciągu wodnym odpadu*/ zawartość w odpadzie		Nr próbki					
		1	2	3	4	5	6
Wyciąg 1:10/odpad metoda ekstrakcji poprzednio stosowana	mg/l	3 150	10 370	36 240	24 340	11 400	820
	mg/kg s.m.	53 470	136 100	404 700	640 000	159 400	9548
Wyciąg 1:10/odpad ekstrakcja jednoetapowa (PN-EN 12457-2)	mg/l	5 700	17 800	42 610	63 850	16 270	2 960
	mg/kg s.m.	57 000	178 000	426 100	638 500	162 700	29 600
Wyciąg 1:10/odpad ekstrakcja dwuetapowa (PN-EN 12457-3)	mg/l	6 420	19 310	44 160	64 270	17 280	3 050
	mg/kg s.m.	64 200	193 100	441 600	642 700	172 800	30 500

*wyciąg wodny przygotowany z próbki odpadu w stanie roboczym

Tablica 5. Zawartość chlorków (Cl) w wyciągach wodnych badanych odpadów i w odpadach

Zawartość w wyciągu wodnym odpadu*/ zawartość w odpadzie		Nr próbki					
		1	2	3	4	5	6
Wyciąg 1:10/odpad metoda ekstrakcji poprzednio stosowana	mg/l	1 524	5 602	21 980	15 600	7 800	9,9
	mg/kg s.m.	25 870	73 500	245 500	410 200	109 100	115
Wyciąg 1:10/odpad ekstrakcja jednoetapowa (PN-EN 12457-2)	mg/l	2 446	9 218	22 690	34 740	9 218	18,4
	mg/kg s.m.	24 460	92 180	226 900	347 400	92 180	184
Wyciąg 1:10/odpad ekstrakcja dwuetapowa (PN-EN 12457-3)	mg/l	2 730	9 856	23 400	35 450	9 927	18,4
	mg/kg s.m.	27 300	98 560	234 000	354 500	99 270	184

*wyciąg wodny przygotowany z próbki odpadu w stanie roboczym

Tablica 6. Zawartość siarczanów (SO₄²⁻) w wyciągach wodnych badanych odpadów i w odpadach

Zawartość w wyciągu wodnym odpadu*/ zawartość w odpadzie		Nr próbki					
		1	2	3	4	5	6
Wyciąg 1:10/odpad metoda ekstrakcji poprzednio stosowana	mg/l	12,8	472	2 986	588	395	518
	mg/kg s.m.	216	6 188	33 350	15 470	5 525	6 031
Wyciąg 1:10/odpad ekstrakcja jednoetapowa (PN-EN 12457-2)	mg/l	32,7	964	2 840	1 635	551	1 637
	mg/kg s.m.	327	9635	28 400	16 350	5 506	16 370
Wyciąg 1:10/odpad ekstrakcja dwuetapowa (PN-EN 12457-3)	mg/l	34,6	1112	3 007	1 724	616	1 608
	mg/kg s.m.	346	11 120	30 070	17 240	6 160	16 080

*wyciąg wodny przygotowany z próbki odpadu w stanie roboczym

Tablica 7. Zawartość cynku (Zn) w wyciągach wodnych badanych odpadów i w odpadach

Zawartość w wyciągu wodnym odpadu*/ zawartość w odpadzie		Nr próbki					
		1	2	3	4	5	6
Wyciąg 1:10/odpad metoda ekstrakcji poprzednio stosowana	mg/l	< 0,02	0,51	0,14	0,061	< 0,02	< 0,02
	mg/kg s.m.	< 0,34	6,63	1,57	1,60	< 0,28	< 0,23
Wyciąg 1:10/odpad ekstrakcja jednoetapowa (PN-EN 12457-2)	mg/l	< 0,02	1,29	0,048	0,16	< 0,02	< 0,02
	mg/kg s.m.	< 0,2	12,9	0,48	1,62	< 0,2	< 0,2
Wyciąg 1:10/odpad ekstrakcja dwuetapowa (PN-EN 12457-3)	mg/l	< 0,02	1,42	0,098	0,19	< 0,02	< 0,02
	mg/kg s.m.	< 0,2	14,2	0,98	1,89	< 0,2	< 0,2

*wyciąg wodny przygotowany z próbki odpadu w stanie roboczym

Tablica 8. Zawartość rtęci (Hg) w wyciągach wodnych badanych odpadów i w odpadach

Zawartość w wyciągu wodnym odpadu*/ zawartość w odpadzie		Nr próbki					
		1	2	3	4	5	6
Wyciąg 1:10/odpad metoda ekstrakcji poprzednio stosowana	mg/l	< 0,0005	0,013	0,0033	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
	mg/kg s.m.	< 0,0085	0,16	0,037	< 0,013	< 0,007	< 0,006
Wyciąg 1:10/odpad ekstrakcja jednoetapowa (PN-EN 12457-2)	mg/l	< 0,0005	0,026	0,00083	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
	mg/kg s.m.	< 0,005	0,26	0,0083	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Wyciąg 1:10/odpad ekstrakcja dwuetapowa (PN-EN 12457-3)	mg/l	< 0,0005	0,030	0,0022	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
	mg/kg s.m.	< 0,005	0,30	0,022	< 0,005	< 0,005	< 0,005

*wyciąg wodny przygotowany z próbki odpadu w stanie roboczym

ekstrakcji reductorów w przypadku metody statyczno-quasi-dynamicznej (stosowanej uprzednio) i dynamicznej (według PN-EN 12457) jest nieco bardziej rozbieżna, ale bez wyraźnego trendu.

Wyniki oznaczeń stałych substancji rozpuszczonych, określone na podstawie badania ekstraktów odpadów wiertniczych, niezależnie od metody przygotowania tych ekstraktów mieszczą się w zakresie niepewności metody; z tym, że widoczny jest niewielki wzrost rozpuszczalności przy przejściu od metody statyczno-quasi-dynamicznej, poprzez dynamiczną jednoetapową, do dynamicznej dwuetapowej. Istotne różnice występują w przypadku odpadu przemysłowego z przydomowej kotłowni, z którego przy ekstrakcji dynamicznej wymywana jest znacząco większa ilość substancji.

Odpady wiertnicze pod względem zawartości jonów chlorkowych są bardzo zróżnicowane; od odpadów o niewielkim stopniu zasolenia (jak odpad 1) do odpadów wysoko zasolonych (jak odpady 3 i 4). Dobra rozpuszczalność soli w wodzie powoduje, że metoda przygotowania ekstraktów nie ma znaczenia przy ocenie zawartości soli w odpadzie. Wyniki oceny zasolenia odpadów uzyskane na podstawie badania ekstraktów sporządzonych różnymi metodami są we wszystkich przypadkach podobne. Fakt, że na ogół na nieco wyższą zawartość soli wskazują wyniki badania ekstraktu sporządzonego metodą statyczno-quasi-dynamiczną – nie może być interpretowany jako świadectwo trendu. Zawartość siarczanów, oceniona w oparciu o wyniki badań otrzymane dla wyciągów wodnych

odpadów sporządzonych według norm PN-EN 12457, w przypadku dwóch odpadów wiertniczych (odpady 1 i 2) oraz odpadu przemysłowego (odpad 6) jest znacząco wyższa niż obliczona na podstawie wyników badań wyciągów przygotowanych metodą statyczno-quasi-dynamiczną. Dla pozostałych odpadów (odpady 3, 4 i 5) nie zaobserwowano istotnych różnic w zawartości siarczanów w zależności od sposobu sporządzenia wyciągów wodnych; oszacowane zawartości siarczanów w odpadzie mieszczą się w zakresie niepewności metody. Nie zaobserwowano też widocznej różnicy w wynikach otrzymanych w oparciu o badania wyciągów wodnych przygotowanych w jednym lub dwóch etapach.

Zawartość rozpuszczalnych form metali ciężkich (Zn oraz Hg) w odpadach wiertniczych jest znikoma; często poniżej granicy wykrywalności metody, która dla Zn wynosi poniżej 0,02 mg/l, a dla Hg – poniżej 0,0005 mg/l. Ilość cynku w odpadzie (odpady 2 i 4), oszacowana na podstawie wyników badań ekstraktów wodnych, wykonanych zgodnie z normami PN-EN 12457, jest wyższa niż obliczona dla wyciągów wodnych przygotowanych metodą w warunkach statyczno-quasi-dynamicznych. Dla odpadu 3 obserwuje się zależność odwrotną. Dla wszystkich trzech odpadów ilość cynku wymywanego podczas przygotowania wyciągów wodnych w sposób dwuetapowy jest wyższa niż w przypadku zastosowania sposobu jednoetapowego.

Analogiczne rozbieżności między wynikami zaobserwowano w przypadku oznaczania zawartości rtęci (odpady 2 i 3).

Podsumowanie wyników i wnioski

Odpady wiertnicze stanowią specyficzny rodzaj odpadów; zarówno ze względu na rodzaj mineralnej matrycy, jak i na dużą liczbę różnego rodzaju składników organicznych i nieorganicznych, pochodzących z przewiercanych formacji i wprowadzonych do płuczki. Ze względu na to, że w procesach wierceń otworów poszukiwawczych i wydobywczych w górnictwie nafty i gazu tworzy się znacząca ilość odpadów, istotne znaczenie ma ocena stopnia ich szkodliwości dla środowiska oraz prawidłowy sposób zagospodarowania lub unieszkodliwienia. Obecnie obowiązujące prawodawstwo Unii Europejskiej wyłącza odpady wydobywcze spośród regulacji takich jak:

- Dyrektywa 2006/12/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 kwietnia 2006 r. w sprawie odpadów,
- Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów oraz
- Decyzja Rady 2003/33/WE z dnia 19 grudnia 2002 r.

ustanawiająca kryteria i procedury przyjęcia odpadów na składowiska,

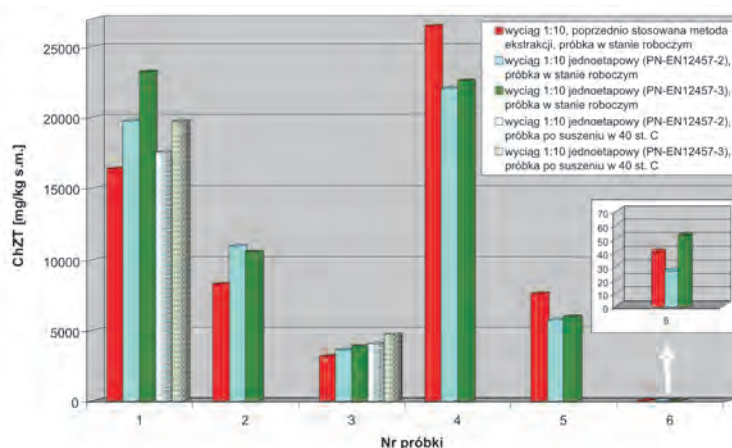
które to Dyrektywy zawierają wymagania dotyczące sposobu oceny szkodliwości odpadów, natomiast Dyrektywa 2006/21/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 marca 2006 r. w sprawie gospodarowania odpadami pochodzącymi z przemysłu wydobywczego oraz zmieniająca dyrektywę 2004/35/WE nie zawiera regulacji w tym zakresie, choć są one planowane. Polskie prawodawstwo stanowi, że we wszystkich sprawach nieuregulowanych w Ustawie z dnia 10 lipca 2008 roku o odpadach wydobywczych (stanowiącej implementację Dyrektywy 2006/21/WE) obowiązują regulacje Ustawy o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 roku. Tak więc dopóki nie ma pełnej jasności co do wymagań dotyczących oceny szkodliwości odpadów wydobywczych, celowe jest postępowanie możliwie jak najbardziej zbliżone do tego, jakie zaleca

Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu. Prezentowana praca opisuje wyniki badań przeprowadzonych w celu sprawdzenia, czy efekty oceny szkodliwości odpadów wiertniczych różnią się w zależności od metody sporządzania wyciągu wodnego i czy należy zmodyfikować – według zaleceń norm PN-EN 12457 – dotychczasowy sposób prowadzenia ekstrakcji (metodą statyczno-quasi-dynamiczną).

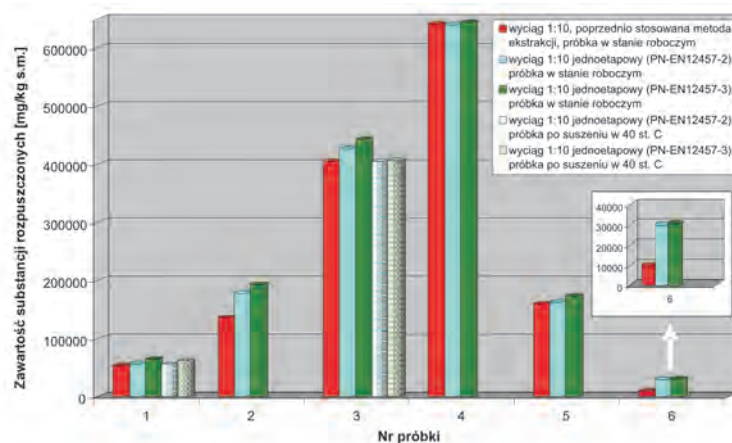
Na wykresach od 1 do 4 przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań, w sposób ułatwiający ich porównanie i umożliwiający stwierdzenie, czy mieszczą się one w granicach niepewności poszczególnych metod analitycznych.

Uzyskane rezultaty wskazują, że:

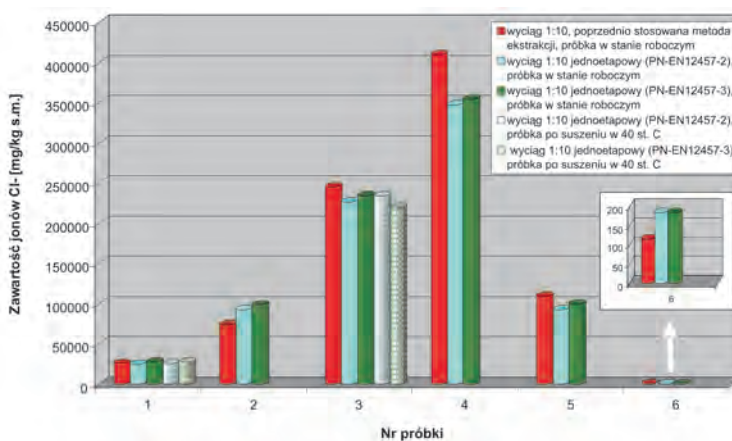
- norm serii PN-EN 12457 nie można w pełni zastosować do odpadów wiertniczych, gdyż charakteryzują się one specyficznymi właściwościami, posiadają konsystencję półstałą, a zawartość wody w nich waha się w szerokim zakresie od kilku do nawet 90%. Wprawdzie normy serii PN-EN 12457 dopuszczają dla odpadów, których nie można rozkruszyć lub przesiać ze względu na wilgotność, wysuszenie próbki w temperaturze do 40°C, ale rozwiązanie to daje zadowalające rezultaty tylko dla odpadów o niewielkiej lub średniej zawartości wody i pod warunkiem, że zawartość chlorków w odpadzie jest mała lub umiarkowana. Przy dużej zawartości wody suszenie jest trudne technicznie do przeprowadzenia i wymaga długiego czasu. Ponadto obecność znaczącej ilości chlorków w odpadzie uniemożliwia odparowanie całej ilości wody, a co za tym idzie ma negatywny wpływ na wyniki badań.
- sposób przygotowania wyciągu wodnego nie ma zasadniczego znaczenia dla oceny szkodliwości odpadu wiertniczego. Wyniki uzyskane na podstawie badania ekstraktów sporządzonych metodą statyczno-quasi-dynamiczną (stosowaną uprzednio) i metodą dynamiczną (zalecaną w normach serii PN-EN 12457) nie różnią się w sposób zasadniczy od siebie. Stwierdzenie to daje legitymację do porównywania w przyszłości wyników historycznych, gromadzonych dla odpadów



Rys. 1. Zawartość rozpuszczalnych reduktorów w badanych odpadach, określona poprzez wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) wyciągów wodnych odpadów



Rys. 2. Zawartość substancji rozpuszczonych w odpadach, oszacowana w oparciu o badania wyciągów wodnych odpadów

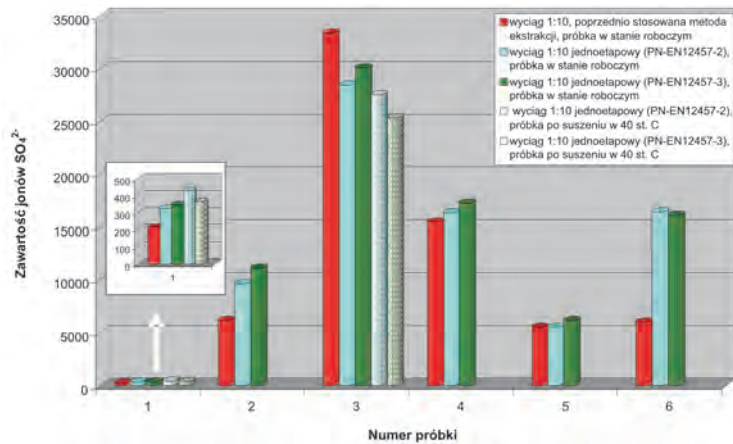


Rys. 3. Zawartość chlorków (Cl) w odpadach, oszacowana w oparciu o badania wyciągów wodnych odpadów

- wiertniczych od wielu lat, z wynikami badań bieżących.
- ze względu na zasady prowadzenia prac analitycznych w laboratoriach akredytowanych oraz przewidywanie przyszłych regulacji prawnych, dotyczących oceny

szkodliwości odpadów wydobywczych, celem jest sporządzanie wyciągów wodnych do badań metodami znormalizowanymi. Jako najbardziej odpowiednią wybrano metodę opisaną w normie PN-EN 12457-2, z tym, że ekstrakt sporządza się z prób odpadów wiertniczych w stanie roboczym (bez suszenia), po uprzedniej homogenizacji próby. Nie ma również racjonalnych powodów do używania zalecanego w normie wyposażenia do mieszania, ponieważ nawet w warunkach statyczno-quasi-dynamicznych uzyskuje się wyniki porównywalne z tymi, które otrzymuje się w warunkach dynamicznych wskazanych w normie.

- odstępstwa od wymagań normy PN-EN 12457-2, które są uzasadnione w przypadku wysokowodnionych odpadów wiertniczych, nie mogą mieć miejsca przy badaniu innych odpadów przemysłowych, gdyż różnice



Rys. 4. Zawartość siarczanów (SO_4^{2-}) w odpadach, oszacowana w oparciu o badania wyciągów wodnych odpadów

w ocenach szkodliwości tych odpadów – dokonanych na podstawie badań ekstraktów sporządzonych w różny sposób – są znaczące i uzasadniają konieczność postępowania ściśle według zaleceń zawartych w normie.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski

Literatura:

- [1] Delay M., Lager T., Schulz H.D., Frimmel F.H.; *Comparison of leaching tests to determine and quantify the release of inorganic contaminants in demolition waste*, Waste Management 27, 2007, s. 248-255.
- [2] Kłojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J.; *Wpływ odcieków ze składowisk odpadów komunalnych i przemysłowych na jakość środowiska wodnego*, Czasopismo Techniczne Nr 94-97, Kraków, 2003, s. 5-12.
- [3] Krasieńska A. i in.; *Doskonalenie metodyki oceny szkodliwości dla środowiska materiałów i płynów stosowanych w branży górnictwa naftowego i gazownictwa oraz odpadów wiertniczych*, Prace INiG, Kraków, 1997.
- [4] Krasieńska A. i in.; *Metodyka pobierania reprezentatywnych prób jednostkowych i zbiorczych gleby i niejednorodnych odpadów stałych o dużej zawartości zanieczyszczeń*, Prace INiG, Kraków, 2002.
- [5] Steczko K. i in.; *Opracowanie podstaw kwalifikacji zawartości starych dolów urobkowych znajdujących się na terenie działalności PGNiG – Oddział Sanok pod kątem obowiązujących uregulowań prawnych dotyczących klasyfikacji odpadów i metod ich unieszkodliwiania*, Prace INiG, Kraków, 2007.
- [6] Steczko K. i in.; *Prace na rzecz ograniczenia niekorzystnego wpływu działalności górnictwa naftowego na środowisko*, Prace INiG, Kraków, 2005.
- [7] Witkowska-Kita B., Zasucha J.; *Metody badań szkodliwego oddziaływania odpadów na środowisko*, <http://odpady.org.pl/plugins/content/content.php?content.2785.1>.
- [8] Woźniak M., Klisik A.; *Wpływ na wody gruntowe odcieków ze składowisk popiołowych*, Materiały II Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych, Kraków, 2007, s. 369-376.
- [9] <http://web.ead.anl.gov/dwm/techdesc/commercial/index.cfm>.



Dr Ewa KUKULSKA-ZAJĄC – stopień doktora uzyskała w 2006 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Obecnie pracuje w Zakładzie Ochrony Środowiska INiG na stanowisku adiunkta. Jest współautorką 14 publikacji w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym.



Mgr Anna KRASIŃSKA – starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Ochrony Środowiska INiG. Brała udział w wielu pracach badawczych na rzecz ochrony środowiska, posiada duże doświadczenie w badaniach i ocenie stanu środowiska na terenach działalności branży górnictwa nafty i gazu.



Mgr Anna KRÓL – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Obecnie pracuje w Zakładzie Ochrony Środowiska INiG na stanowisku starszego specjalisty badawczo-technicznego. Jest współautorką 10 publikacji w czasopiśmie o zasięgu krajowym i międzynarodowym.