

Alternativni načini obrade opasnog otpada iz naftnog rudarstva

Durn, Goran; Gaurina-Međimurec, Nediljka; Mesić, Sanja; Fröschl, Heinz; Čović, Marta

Source / Izvornik: **Zbornik radova = Proceedings / VII. međunarodni simpozij Gospodarenje otpadom = VIIth International Symposium Waste Management, 2002, 725 - 740**

Conference paper / Rad u zborniku

Publication status / Verzija rada: **Published version / Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:256684>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



John Smith

VII. MEĐUNARODNI SIMPOZIJ GOSPODARENJE OTPADOM ZAGREB 2002

VIIth INTERNATIONAL SYMPOSIUM WASTE MANAGEMENT ZAGREB 2002

Zagreb, 13-15. 11. 2002.



ZBORNİK RADOVA PROCEEDINGS

Zagreb, studeni, 2002.

Časopis **GOSPODARSTVA**
I OKOLIŠ

Nakladnik / Publisher:
mtg-topgraf d.o.o., Velika Gorica

Za nakladnika / For publisher:
Sakib Topić

Glavni urednik / Editor in Chief:
dr. sc. Zlatko Milanović, dipl. ing.

Tehničko uređenje i priprema za tisak / Layout:
mtg-topgraf d.o.o., Velika Gorica

Tisak / Printed by:
mtg-topgraf d.o.o., Velika Gorica

Naklada / Copies:
500 primjeraka

ISBN 953-6634-12-0

CIP - Katalogizacija u publikaciji
Nacionalna i sveučilišna knjižnica, Zagreb

RADOVI TISKANI U ZBORNIKU SU RECENZIRANI.
AUTORI RADOVA ODGOVARAJU ZA TOČNOST PODATAKA.
RADOVI NISU LEKTORIRANI.

POKROVITELJI / PATRONS:

Republika Hrvatska	Gradonačelnica Grada Zagreba
Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja	Vlasta Pavić
Republic of Croatia	Mayor of the City of Zagreb
Ministry of Environmental Protection and Physical Planning	Vlasta Pavić

ORGANIZATORI / ORGANIZERS:

ČISTOĆA d.o.o. Zagreb
ZGOS d.o.o. Zagreb
Časopis GOSPODARSTVO I OKOLIŠ / ECONOMY AND ENVIRONMENTAL Journal

SUORGANIZATORI / CO-ORGANIZERS:

VETROPACK STRAŽA d.d. Hum na Sutli
Ministarstvo znanosti i tehnologije Republike Hrvatske
Ministarstvo za javne radove, obnovu i graditeljstvo Republike Hrvatske
Odbor za prostorno uređenje i zaštitu okoliša Hrvatskoga sabora
HRVATSKE VODE
HRVATSKA GOSPODARSKA KOMORA
UDRUŽENJE STAMBENOG I KOMUNALNOG GOSPODARSTVA
HRVATSKE GOSPODARSKE KOMORE
GRUPACIJA ODRŽAVANJA ČISTOĆE
HRVATSKE GOSPODARSKE KOMORE
ISWA Hrvatska
INSTITUT GRAĐEVINARSTVA HRVATSKE d.d.
ENERKON d.o.o. Zagreb
ZET - Zagrebački električni tramvaj, d.o.o.
MUNICIPAL PUBLIC SERVICES Co. Ltd. Budapest, Hungary
MA-48 Wien, Austria
UNIJA PAPIR d.d., Zagreb

ORGANIZACIJSKI ODBOR / ORGANIZING COMMITTEE:

Joso Bičanić, Božidar Hižman, Antonija Hojnik, Nela Jurić, Trpimir Majcan,
Zlatko Milanović (predsjednik/Chairman), Rina Nujić, Mato Ostojić,
Sanja Radović, Renata Sinovčević, Mladen Šercer, Zdravko Vac, Vinko Vučić

STRUČNI SAVJET / EXPERT ADVISORY COMMITTEE:

Branimir Drnjević, dipl. ing., mr. sc. Marijan Host, dipl. ing., dr. sc. Savka Kučar Dragičević, dipl. ing.,
Trpimir Majcan, prof., dr. sc. Zlatko Milanović, dipl. ing., Mladen Mužinić, dipl. ing., Rina Nujić, dipl. iur.,
mr. sc. Mirjana Papafava, dipl. oec., mr. sc. dr. Sanja Radović (voditelj), Renata Sinovčević, dipl. ing.,
prof. dr. sc. Mladen Šercer, prof. dr. sc. Franjo Verić, Vinko Vučić, oec., doc. dr. sc. Božena Tušar

TEHNIČKA I KOMERCIJALNA PODRŠKA / TECHNICAL AND COMMERCIAL SUPPORT:

MTG-TOPGRAF d.o.o.
GOSPODARSKI MARKETING d.o.o. Zagreb



ALTERNATIVNI NAČINI OBRADE OPASNOG OTPADA IZ NAFTNOG RUDARSTVA

ALTERNATIVE WAYS OF HAZARDOUS WASTE TREATMENT FROM PETROLEUM INDUSTRY

DURN¹, G., GAURINA-MEĐIMUREC¹, N., VERONEK², B., MESIĆ², S., FRÖSCHL³, H. i ČOVIĆ¹, M.

¹ Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

²Ina-Naftaplin

³ Seibersdorf Research

Sažetak

Dio tehnološkog otpada koji nastaje u procesima naftnog rudarstva u Hrvatskoj spada u opasni otpad. Prije odlaganja u centralne otpadne jame (COJ) takav otpad se obrađuje živim vapnom i kroz proces stabilizacije/solidifikacije pretvara u slabo topivi – inertni materijal. Stabilizacija/solidifikacija živim vapnom u svijetu se koristi kao tehnika obrade i organskog i anorganskog tehnološkog otpada. Svjetska iskustva međutim pokazuju da pri primjeni te tehnike kod obrade organskog tehnološkog otpada, ili otpada koji sadrži i organske i anorganske onečišćivače ne dolazi do dovoljnog reduciranja kretanja onečišćivača u okoliš. Za materijale koji sadrže organske ili anorganske i organske onečišćivače razvijaju se nove tehnike obrade. Cilj ovog istraživanja je bilo ispitivanje alternativnih načina obrade tehnološkog otpada iz naftnog rudarstva. Uzorak tehnološkog otpada iz COJ-Vinkovci u laboratorijskim uvjetima je obrađivan primjenom pojedinačnih materijala ili primjenom kombinacije nekoliko materijala i to: (a) cement, (b) organofilna glina, (c) kalcinirana Moler glina, (d) vapno + organofilna glina + bentonit, (e) cement + organofilna glina + bentonit, (f) vapno + kalcinirana moler glina i (g) cement + kalcinirana moler glina. Za usporedbu rezultata korišten je uzorak tehnološkog otpada obrađen vapnom. U obrađenim uzorcima određeni su slijedeći parametri: (a) ukupna ulja, (b) mineralna ulja, (c) policiklički aromatski ugljikovodici (16 komponenata) i (d) teški metali i potencijalno toksični elementi (10 elemenata). Osim ukupnog sadržaja navedenih parametara u obrađenim uzorcima, određen je i njihov sadržaj u vodenim eluatima istih uzoraka. Od primjenjenih tretmana, tretman organofilnom glinom se pokazao bitno najuspješnijim za većinu parametara. Tako tretiran uzorak otpušta na primjer 63 puta manje ukupnih ulja, 67 puta manje mineralnih ulja, 798 puta manje naftalena i 136 puta manje olova od uzorka tretiranog vapnom. Po uspješnosti iza organofilne gline nalazi se kalcinirana Moler glina. Dobiveni rezultati jasno ukazuju da odabiru najpovoljnijeg sredstva za obradu tehnološkog otpada u naftnom rudarstvu treba prethoditi smanjenje sadržaja ugljikovodika nekim od terenskih prihvatljivih načina i detaljna kemijska analiza preostalih organskih i anorganskih onečišćivača. Ovisno o rezultatu analize opasni tehnološki otpad može se tretirati puno efikasnije, uz upotrebu primjerenijih materijala (npr. organofilna glina) čime se može bitno reducirati otpuštanje onečišćivača iz tako obrađenog otpada u okoliš. Na taj način mogao bi se riješiti problem trajnog odlaganja obrađenog otpada.

Ključne riječi: opasni otpad u proizvodnji nafte i plina, centralne otpadne jame, alternativni postupci obrade otpada, organofilna glina

Abstract

Part of the technological waste produced in petroleum industry in Croatia is hazardous waste. Such kind of waste is treated with lime and through processes of stabilization / solidification it transforms in poorly soluble - inert material which is then deposited in central oilfield pits. Stabilization/solidification with lime is worldwide used as a technique of treatment of organic and inorganic technological waste. Foreign experiences showed that by usage of this technique for treatment of organic technological waste, or waste with organic and inorganic pollutants, sufficient reduction of pollutant movement in the environment is not caused. Due to this fact, one has to be careful in its application.

The new techniques of treatment are being developed for materials which contain organic or inorganic and organic pollutants. The aim of this research was to examine alternative ways of treatment of technological waste from petroleum industry. The sample of technological waste from central oilfield pit Vinkovci was treated in laboratory conditions with application of single material or application of material combinations: (a) cement, (b) organophilic clay, (c) calcined Moler clay, (d) lime + organophilic clay + bentonite, (e) cement + organophilic clay + bentonite, (f) lime + calcined Moler clay and (g) cement + calcined Moler clay. The sample of technological waste treated with lime was used for comparison of results. The following parameters were determined in treated samples: (a) total oils, (b) mineral oils, (c) polycyclic aromatic hydrocarbons (16) and (d) heavy metals and potentially toxic elements (10). The content of stated parameters is determined in original samples and their distilled water leacheate. The most successful treatment for majority of parameters was treatment with organophilic clay. Such treated sample releases, for example, 63 times less total oils, 67 times less mineral oils, 798 times less naphthalene and 136 times less lead than sample treated with lime. The organophilic clay, as the most successful material, is followed by calcined Moler clay. The obtained results clearly show that reduction of hydrocarbons content with some of the field acceptable ways and detailed chemical analysis of left organic and inorganic pollutants has to be done before the selection of the best mean for treatment of technological waste in petroleum industry. Depending on results of analysis, hazardous technological waste can be treated more effective by application of more suitable materials (e.g. organophilic clay) which reduce pollutant release from such treated waste in the environment. In this way the problem of permanent disposal of treated waste can be solved.

Keywords: hazardous waste in oil and gas production, central waste pits, alternative treatments of waste, organophilic clay

UVOD

La Grega i dr. [1] razlikuju dva procesa kojim se smanjuje utjecaj štetnih tvari koje sadrži tehnološki otpad i kojima se otpad obrađuje prije trajnog odlaganja: stabilizaciju i solidifikaciju. Stabilizacija je takva tehnika obrade tehnološkog otpada gdje se dodatkom aditiva tehnološkom otpadu bitno reducira kretanje onečišćivača iz otpada u okoliš, odnosno reducira se nivo toksičnosti. Solidifikacija je takva tehnika obrade tehnološkog otpada pri kojoj se otpad (tekući ili rastresiti) prevodi u kruti (solidificirani) oblik. Solidifikacija otpadnog materijala postiže se dodavanjem aditiva koji: (1) povećavaju čvrstoću otpadnog materijala, (2) smanjuju tlačivost otpadnog materijala i (3) smanjuju propusnost otpadnog materijala. Obzirom da se ova dva procesa često preklapaju i nije ih moguće odvojeno promatrati u literaturi se često zajedno navode (stabilizacija/solidifikacija ili s/s). Prema tome, stabilizacija i solidifikacija su fizičko-kemijski procesi koji se koriste u obradi organskog i anorganskog tehnološkog otpada zbog: (1) reduciranja toksičnosti otpadnog materijala, (2) reduciranja mobilnosti onečišćivača iz otpadnog materijala u okoliš i (3) poboljšanja inženjerskih svojstava otpadnog materijala. Aditivi koji se dodaju tehnološkom otpadu mogu biti anorganski i organski. Tipični anorganski aditivi su oni na bazi cementa, silikata i vapna, a tipični organski aditivi su oni na bazi termoplastičnih materijala i organskih polimera [2].

Stabilizacija/solidifikacija kao postupak kojim se smanjuje utjecaj štetnih tvari koje sadrži tehnološki otpad i kojim se otpad obrađuje prije trajnog odlaganja često se koristi u mnogim naftnim kompanijama. Prema Nikolić i dr. [3] solidifikacija vapnom uobičajen je postupak solidifikacije rafinerijskih i petrokemijskih muljeva. Tehnologija stabilizacije/solidifikacije najučinkovitija je u stabiliziranju teških metala i potencijalno toksičnih elemenata dok njena upotreba u stabiliziranju organskih onečišćivača prema iskustvima u svijetu nije u potpunosti opravdala očekivanja [1]. Naime, i relativno nizak sadržaj organskih onečišćivača u krutoj fazi tehnološkog otpada može negativno utjecati na procese učvršćivanja tijekom solidifikacije što može dovesti do slabljenja matriksa solidificiranog krutog tehnološkog otpada i otpuštanja toksičnih tvari u tlo i vodu.

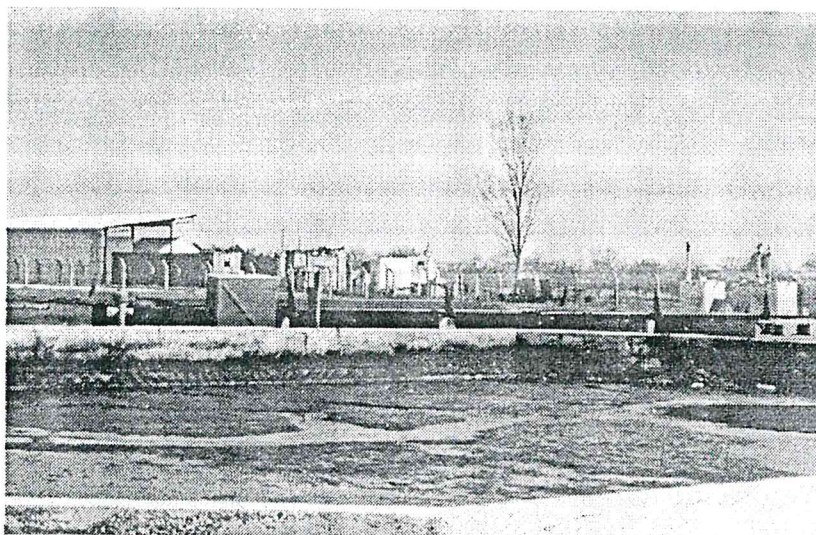
U tehnološkom procesu izrade naftnih i plinskih bušotina, u radovima na pripremi i održavanju bušotina za proizvodnju, te u procesnim postrojenjima za oplemenjivanje i pripremu za transport nafte, plina, kondenzata i slojne vode, nastaje tekući i kruti tehnološki otpad. Navedeni otpad se prema svojim svojstvima svrstava u opasni tehnološki otpad te se s njim treba postupati na zakonom propisan način. U postupanju s otpadom moraju se uvažavati gospodarska načela, načela zaštite okoliša i najbolja svjetska praksa. Dosadašnja praksa u postupanju s otpadom koji nastaje u procesima naftnog rudarstva obuhvaća njegovo privremeno odlaganje u odgovarajuće izgrađene isplačne jame, centralne (revirske) jame i/ili spremnike (rezervoare). U skladu s Glavnim tipskim rudarskim projektom "Sanacija isplačnih jama u INA-Naftaplinu" [4], a na temelju fizikalnih i kemijskih analiza tehnološkog otpada odlučeno je da se tekuća faza tehnološkog otpada iz isplačnih jama i/ili spremnika ne smije nekontrolirano ispuštati u okoliš, pa se kao najsigurniji način trajnog odlaganja provodi utiskivanje tekuće faze u podzemlje i to u utisne formacije (ležišta) odgovarajućih karakteristika koje predstavljaju zatvoreni hidrodinamički sustav. Prema istom rudarskom projektu kruta faza tehnološkog otpada miješa se sa vapnom i kroz procese stabilizacije/solidifikacije pretvara u slabo topivi materijal koji, prekriven zemljom, ostaje trajno u saniranoj isplačnoj/centralnoj jami.

Istraživanja koja su proveli Durn i Gaurina [5] i Gaurina i Durn [6] pokazala su nedostatke solidifikacije vapnom ukoliko se ova tehnika koristi kao univerzalna tehnika za obradu tehnološkog otpada iz naftnog rudarstva.

Novi pristup ovoj problematici u svijetu bazira se na razvoju metoda koje prije samog procesa stabilizacije/solidifikacije uključuju tretiranje tehnološkog otpada materijalima koji mogu vezati organske onečišćivače i na taj način pospješiti proces stabilizacije/solidifikacije [7]. Kao adsorbenti se najčešće koriste organofilne gline, a mogu se primjenjivati i zeoliti, aktivni ugljen, ionski izmjenjive smole i druga sredstva.

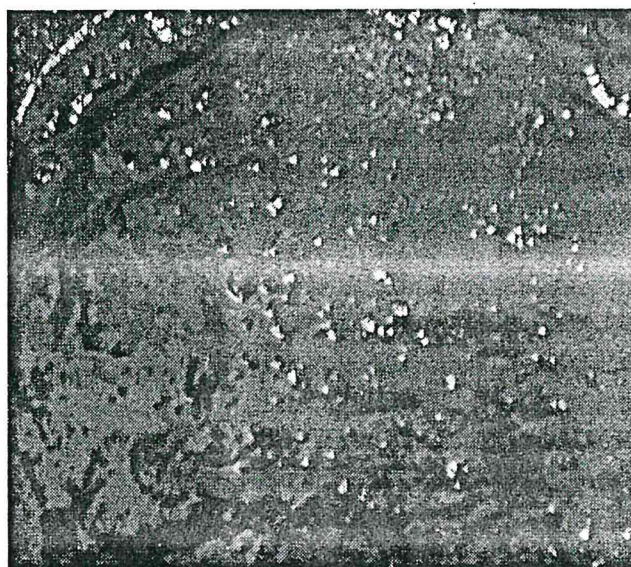
Cilj ovog istraživanja bilo je ispitivanje alternativnih načina obrade tehnološkog otpada iz naftnog rudarstva. Uzorak tehnološkog otpada iz COJ-Vinkovci u laboratorijskim uvjetima je obrađivan primjenom pojedinačnih materijala ili primjenom kombinacije nekoliko materijala i to : (a) cement, (b) organofilna glina, (c) kalcinirana moler glina , (d) vapno + organofilna glina + bentonit, (e) cement + organofilna glina + bentonit, (f) vapno + kalcinirana moler glina i (g) cement + kalcinirana moler glina. Za usporedbu rezultata korišten je uzorak tehnološkog otpada obrađen vapnom. Cilj alternativnih obrada bilo je utvrđivanje učinkovitosti vezanja anorganskih i organskih onečišćivača iz tehnološkog otpada za navedena sredstava (tj. smanjenje njihovog otpuštanja u okoliš) u odnosu na vapno. Očekuje se da će dobiveni rezultati predstavljati važan korak u razvijanju strategije o postupanju s tehnološkim otpadom iz naftnog rudarstva, a s ciljem zaštite tla, površinskih voda i podzemnih vodonosnika pitke vode.

MATERIJALI I METODE



Slika 1. Tankvana izgrađena od armiranog betona MB 30 koja je smještena je pokraj COJ Vinkovci.

Iz tankvane koja je izgrađena od armiranog betona MB 30 (Slika 1) i smještena pokraj COJ Vinkovci, pomoću lopate u obliku žlice uzeta su tri uzorka tehnološkog otpada. To je kašasti materijal crne boje intenzivnog mirisa po nafti. Uzorci su uzeti na sjevernoj, južnoj i zapadnoj strani tankvane. Pojedinačni uzorci tehnološkog otpada iz tankvane su najprije homogenizirani u laboratoriju, a zatim udruženi u kompozitni uzorak (oznaka uzorka VS-10). Iz ovako pripremljenog uzorka u laboratoriju napravljeno je 8 alikvota koji su sadržavali po 700 g uzorka VS-10 (Slika 2).



Slika 2. Laboratorijski uzorak tehnološkog otpada (VS-10).

Istraživanje je zamišljeno tako da se pojedini alikvot u laboratoriju pripremljenog uzorka tehnološkog otpada od 700 g tretira s 300 g alternativnog sredstva (ili više sredstava) za obradu. Uz standardno vapno i cement u istraživanju su korišteni i slijedeći materijali (sredstva za obradu): (1) organofilna glina proizvođača "IBECO" trgovačkog naziva "Organosorb A 100", (2) kalcinirana Moler glina proizvođača "Damolin" trgovačkog naziva "Absodan FC 25-50 Mesh-a", i (3) bentonitna glina proizvođača "Bentonit Zaloška Gorica", trgovačkog naziva "Bentonit granulacije 0,3-3 mm".

Alikvoti od 700 g laboratorijskog uzorka tehnološkog otpada tretirani su na slijedeće načine (Tablica 1): (1) sa 300 g vapna (solidifikacija vapnom); (2) sa 300 g Portland cementa (solidifikacija cementom); (3) sa 300 g organofilne gline (stabilizacija organofilnom glinom); (4) sa 300 g kalcinirane Moler gline (stabilizacija kalciniranom Moler glinom); (5) sa 150 g organofilne gline, 50 g bentonita i 100 g vapna (stabilizacija organofilnom glinom i bentonitom i solidifikacija vapnom); (6) sa 150 g organofilne gline, 50 g bentonita i 100 g cementa (stabilizacija organofilnom glinom i bentonitom i solidifikacija cementom); (7) sa 150 kalcinirane Moler gline i 150 g vapna (stabilizacija kalciniranom Moler glinom i solidifikacija vapnom) i (8) sa 150 kalcinirane Moler gline i 150 g cementa (stabilizacija kalciniranom Moler glinom i solidifikacija cementom).

Tablica 1. Alternativna obrada laboratorijskog uzorka tehnološkog otpada (masa uzoraka izražena je u gramima)

Redni broj	Tehnološki otpad	Organofilna glina	Bentonit	Kalcinirana Moler glina	Vapno	Cement	Oznaka uzorka	Ukupna težina
1	700				300		VS-11	1000
2	700					300	VS-12	1000
3	700	300					VS-13	1000
4	700			300			VS-14	1000
5	700	150	50		100		VS-15	1000
6	700	150	50			100	VS-16	1000
7	700			150	150		VS-17	1000
8	700			150		150	VS-18	1000

Na ovaj način dobiveni su uzorci alternativno obrađenog tehnološkog otpada koji sadržavaju istu količinu tehnološkog otpada (700 g) i sredstva za obradu (300 g), pa se mogu međusobno uspoređivati.

Osnovni problem kod pripreme uzoraka predstavljala je homogenizacija tehnološkog otpada. Međutim, zaključeno je da bi laboratorijski uvjeti trebali što bolje simulirati uvjete koji će biti prisutni na terenu i koji zasigurno neće biti idealni. Iz tog razloga se izradi uzoraka alternativno obrađenog tehnološkog otpada pristupilo na jednostavan način. U velike PVC posude najprije su stavljane točno određene količine uzorka VS-10 (700 g) i zatim je u njih umiješana količina od 300 g sredstva za obradu. Ovako pripremljeni uzorci drvenom miješalicom su miješani 15 minuta, i zatim svakih 15 minuta (4 ciklusa) po 5 minuta. Na ovaj način su pripremljeni uzorci VS-11 do VS-14. Uzorci VS-15 do VS-18 pripremani su u 2 koraka. Najprije su na prethodno opisan način pripremljene smjese tehnološkog otpada i sredstva za stabilizaciju (npr. za uzorak VS-18: u 700 g uzorka VS-10 umiješano je 150 g kalcinirane Moler gline, te je uzorak miješan drvenom miješalicom 15 minuta i zatim svakih 15 minuta u 4 ciklusa po 5 minuta). Dva sata nakon prvog koraka, u pripremljene uzorke umiješana je točno određena količina sredstva za solidifikaciju (npr. za uzorak VS-18: u prije pripravljenu smjesu tehnološkog otpada i kalcinirane Moler gline umiješano je 150 g cementa, te je uzorak miješan drvenom miješalicom 15 minuta i zatim svakih 15 minuta u 4 ciklusa po 5 minuta). Ovako pripremljeni uzorci bili su izloženi zraku kroz 3 tjedna. Na slici 3 prikazana je uzorak VS-13 dobiven na taj način da je u 700 g uzorka VS-10 umiješano 300 g organofilne gline.



Slika 3. Tehnološki otpad tretiran organofilnom glinom (VS-13).

U obrađenim uzorcima određeni su slijedeći parametri: (a) ukupna ulja, (b) mineralna ulja, (c) policiklički aromatski ugljikovodici (16 komponenata) i (d) teški metali i potencijalno toksični elementi (10 elemenata). Osim ukupnog sadržaja navedenih parametara u obrađenim uzorcima, određen je i njihov sadržaj u vodenim eluatima istih uzoraka. Procedura eluiranja (ispiranja) destiliranom vodom provedena je po standardnoj metodi DIN 38414 dio 4. Odnos krute i tekuće faze bio je 1:10, a eluiranje je trajalo 24 sata. Nakon eluiranja uzorci su centrifugirani, a eluat je odvojen od krute faze filtriranjem ($< 0,45 \mu\text{m}$).

Ukupna ulja i mineralna ulja određena su primjenom infra-crvene spektrometrije. Analiza policikličkih aromatskih ugljikovodika provedena je metodom plinske kromatografije s masenim spektrometrom (GC-MS). Sadržaj teških metala i potencijalno toksičnih elemenata u zlatotopkom ekstrahiranim uzorcima određen je metodom induktivno spregnute plazme-atomskom emisijskom spektroskopijom (ICP-AES). Sadržaj teških metala i potencijalno toksičnih elemenata u vodenim eluatima uzoraka određen je metodom induktivno spregnute plazme-masenom spektroskopijom (ICP-MS) nakon zakiseljavanja eluta dušičnom kiselinom ($\text{pH} < 2$).

REZULTATI I RASPRAVA

Da bi se utvrdila učinkovitost primijenjenih tretmana na uzorak VS-10, neophodno je usporediti ukupni sadržaj mjerenih parametara u tretiranom uzorku sa sadržajem tih parametara u vodenom eluatu tretiranog uzorka. Iz tog razloga su kao mjere učinkovitosti tretmana korištena slijedeća dva pokazatelja:

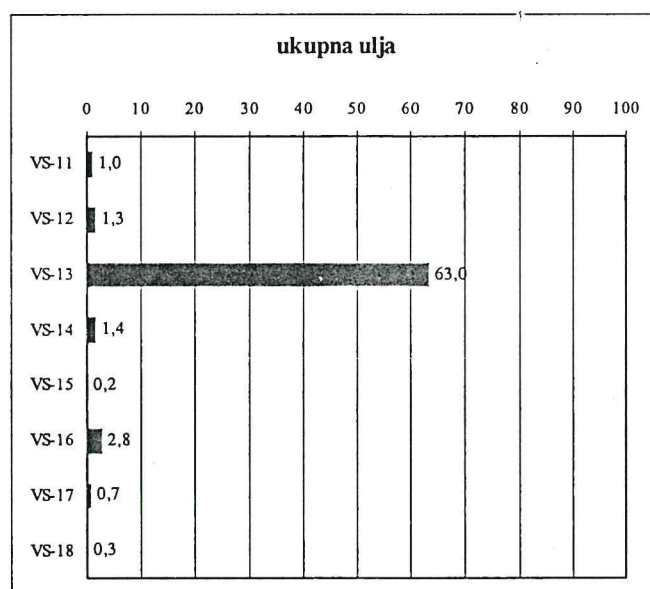
- (1) odnos između ukupnog sadržaja nekog parametra (npr. mineralna ulja) u tretiranom uzorku (npr. VS-12-tretiran cementom) i sadržaja tog parametra u vodenom eluatu tretiranog uzorka. Ako se ukupni sadržaj nekog parametra izražen u mg/kg označi sa A, a sadržaj tog parametra u vodenom eluatu uzorka izražen u mg/kg označi sa B, tada odnos A/B predstavlja veličinu koja označava koliko je puta veća koncentracija odnosnog parametra u ukupnom uzorku u odnosu na eluat uzorka. Što je taj broj za neki tretirani uzorak veći to znači da je učinkovitost primijenjenog tretmana bolja. Međutim, da bi taj broj za neki tretirani uzorak imao smisla, odnosno da bi bio usporediv s drugim tretiranim uzorcima nužno je kao osnovu za usporedbu imati neku standardnu vrijednost. Budući da se sanacija isplavnih jama ili centralnih otpadnih jama provodi vapnom, za osnovu usporedbe uzet je odnos A/B u uzorku tretiranom vapnom (VS-11). Dakle, ukoliko odnos A/B u tretiranim uzorcima uspoređujemo sa odnosom A/B u uzorku tretiranom vapnom tada možemo utvrditi kolika je učinkovitost pojedinog tretmana u odnosu na tretman vapnom.
- (2) odnos A/B za neki parametar u tretiranom uzorku kroz odnos A/B za taj parametar u uzorku tretiranom vapnom. Ako je dobiveni broj (faktor uspješnosti tretmana) veći od jedan tada je u tretiranom uzorku taj odnos za određeni parametar povoljniji u odnosu na taj odnos u uzorku tretiranom vapnom. Ako je dobiveni broj manji od jedan tada je u tretiranom uzorku taj odnos za određeni parametar nepovoljniji u odnosu na taj odnos u uzorku tretiranom vapnom. Na primjer, ako je za neki parametar u uzorku tretiranom na određeni način dobiven faktor 10, to znači da tako tretiran uzorak otpušta 10 puta manje odnosne komponente (parametra) u vodu u odnosu na uzorak koji je tretiran vapnom.

U obrađenim uzorcima određeni su slijedeći parametri: (a) ukupna ulja, (b) mineralna ulja, (c) policiklički aromatski ugljikovodici (16 komponenata) i (d) teški metali i potencijalno toksični elementi (10 elemenata). Zbog zadanog opsega teksta, prikazati će se dobiveni rezultati za ukupna ulja, mineralna ulja, naftalen i olovo, dok će za ostale analizirane parametre biti prezentirani samo najznačajniji rezultati.

Ukupna ulja

Tablica 2. Odnos između ukupnog sadržaja ukupnih ulja (A) i ukupnih ulja u eluatu uzoraka (B) te vrijednosti odnosa A/B za ukupna ulja u tretiranom uzorku kroz odnos A/B za taj parametar u uzorku tretiranom vapnom (faktor uspješnosti tretmana)

Uzorak	Ukupna ulja u uzorku (A) u mg/kg	Ukupna ulja u eluatu uzorka (B) u mg/kg	(A/B)	Faktor
VS-11	140363	2062,6	68,1	1,00
VS-12	89339	981,8	91,0	1,34
VS-13	296610	69,1	4292,5	63,03
VS-14	124748	1350,5	92,4	1,36
VS-15	100264	7157	14,0	0,21
VS-16	125961	672,1	187,4	2,75
VS-17	100402	2176	46,1	0,68
VS-18	119648	6064	19,7	0,29



Slika 4. Faktor uspješnosti tretmana za ukupna ulja

U tablici 2. prikazan je sadržaj ukupnih ulja u uzorcima VS-11 do VS-18 (A) i eluatima uzoraka VS-11 do VS-18 (B), odnos A/B i faktor uspješnosti tretmana za ukupna ulja. Faktor uspješnosti tretmana za ukupna ulja prikazan je na slici 4. Bitno najveći faktor uspješnosti tretmana za ukupna ulja utvrđen je za uzorak tretiran organofilnom glinom (VS-13). Taj faktor iznosi 63,03 što znači da tako tretiran uzorak otpušta 63,03 puta manje ukupnih ulja u vodu u odnosu na uzorak koji je tretiran vapnom. Na drugom mjestu po uspješnosti, sa faktorom 2,75 nalazi se uzorak tretiran smjesom organofilne gline, bentonita i cementa (VS-16).

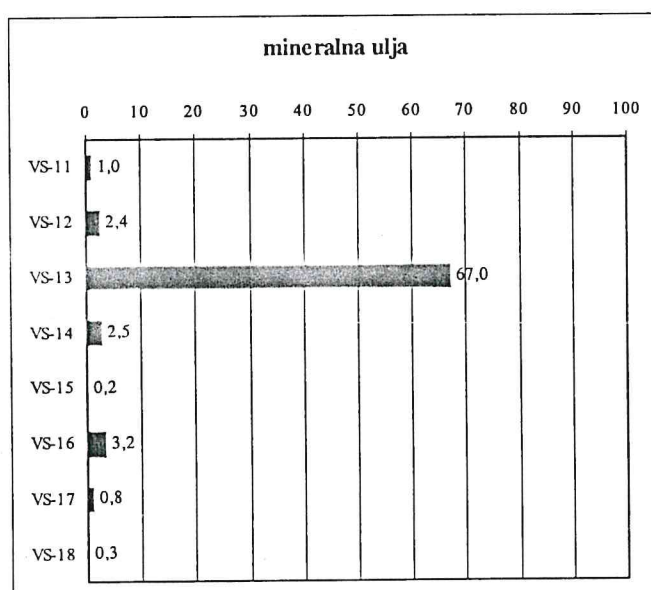
Mineralna ulja

U tablici 3. prikazan je sadržaj mineralnih ulja u uzorcima VS-11 do VS-18 (A) i eluatima uzoraka VS-11 do VS-18 (B), odnos A/B i faktor uspješnosti tretmana za mineralna ulja. Faktor uspješnosti tretmana za mineralna ulja prikazan je na slici 5. Bitno najveći faktor uspješnosti tretmana za mineralna ulja također je utvrđen za uzorak tretiran organofilnom glinom (VS-13). Taj faktor iznosi 67,01. Na drugom mjestu

po uspješnosti, sa faktorom 3,25 nalazi se, kao i kod ukupnih ulja uzorak tretiran smjesom organofilne gline, bentonita i cementa (VS-16).

Tablica 3. Odnos između ukupnog sadržaja mineralnih ulja (A) i mineralnih ulja u eluatu uzoraka (B) te vrijednosti odnosa A/B za mineralna ulja u tretiranom uzorku kroz odnos A/B za taj parametar u uzorku tretiranom vapnom (faktor uspješnosti tretmana)

Uzorak	Mineralna ulja u uzorku (A) u mg/kg	Mineralna ulja u eluatu uzorka (B) u mg/kg	(A/B)	Faktor
VS-11	102247	1220	83,8	1,00
VS-12	74332	373,3	199,1	2,38
VS-13	163421	29,1	5615,8	67,01
VS-14	84738	401,5	211,1	2,52
VS-15	68400	4010,8	17,1	0,20
VS-16	86676	318,5	272,1	3,25
VS-17	65658	1030,3	63,7	0,76
VS-18	84727	3325,5	25,5	0,30

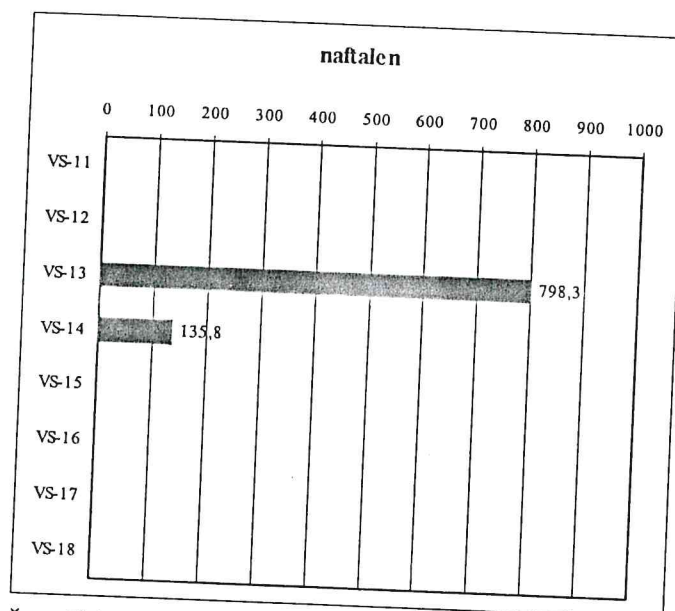


Slika 5. Faktor uspješnosti tretmana za mineralna ulja

Naftalen

Tablica 4. Odnos između ukupnog sadržaja naftalena (A) i naftalena u eluatu uzoraka (B) te vrijednosti odnosa A/B za naftalen u tretiranom uzorku kroz odnos A/B za taj parametar u uzorku tretiranom vapnom (faktor uspješnosti tretmana)

Uzorak	Naftalen u uzorku (A) u mg/kg	Naftalen u eluatu uzorka (B) u mg/kg	(A/B)	Faktor
VS-11	2200	111	19,8	1,0
VS-12	4800	575	8,3	0,4
VS-13	14700	0,93	15806,5	798,3
VS-14	2500	0,93	2688,2	135,8
VS-15	9600	164	58,5	3,0
VS-16	10400	184	56,5	2,9
VS-17	4800	419	11,5	0,6
VS-18	3500	425	8,2	0,4



Slika 6. Faktor uspješnosti tretmana za naftalen

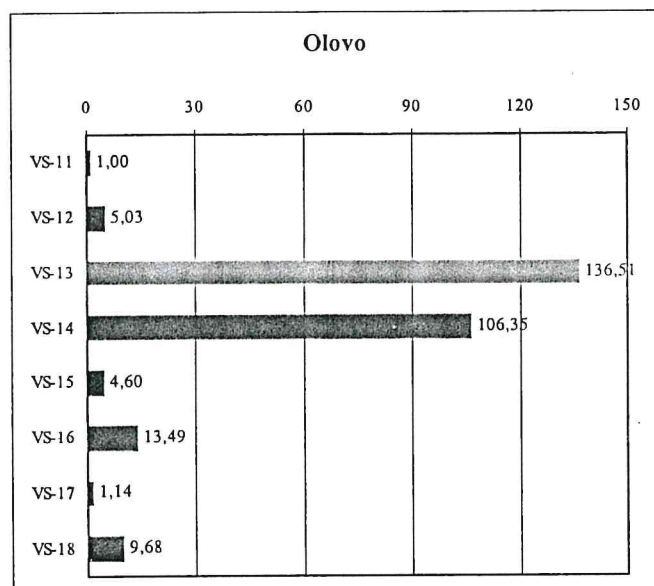
U tablici 4. prikazan je sadržaj naftalena u uzorcima VS-11 do VS-18 (A) i eluatima uzoraka VS-11 do VS-18 (B), odnos A/B i faktor uspješnosti tretmana za naftalen. Faktor uspješnosti tretmana za naftalena prikazan je slici 6. Bitno najveći faktor uspješnosti tretmana za naftalen također je utvrđen za uzorak tretiran organofilnom glinom (VS-13) i iznosi čak 798,3. Na drugom mjestu po uspješnosti, sa također vrlo visokim faktorom 135,8 nalazi se uzorak tretiran kalciniranom Moler glinom. (VS-14).

Olovo

Tablica 5. Odnos između ukupnog sadržaja olova (A) i olova u eluatu uzorka (B) te vrijednosti odnosa A/B za olovo u tretiranom uzorku kroz odnos A/B za taj parametar u uzorku tretiranom vapnom (faktor uspješnosti tretmana)

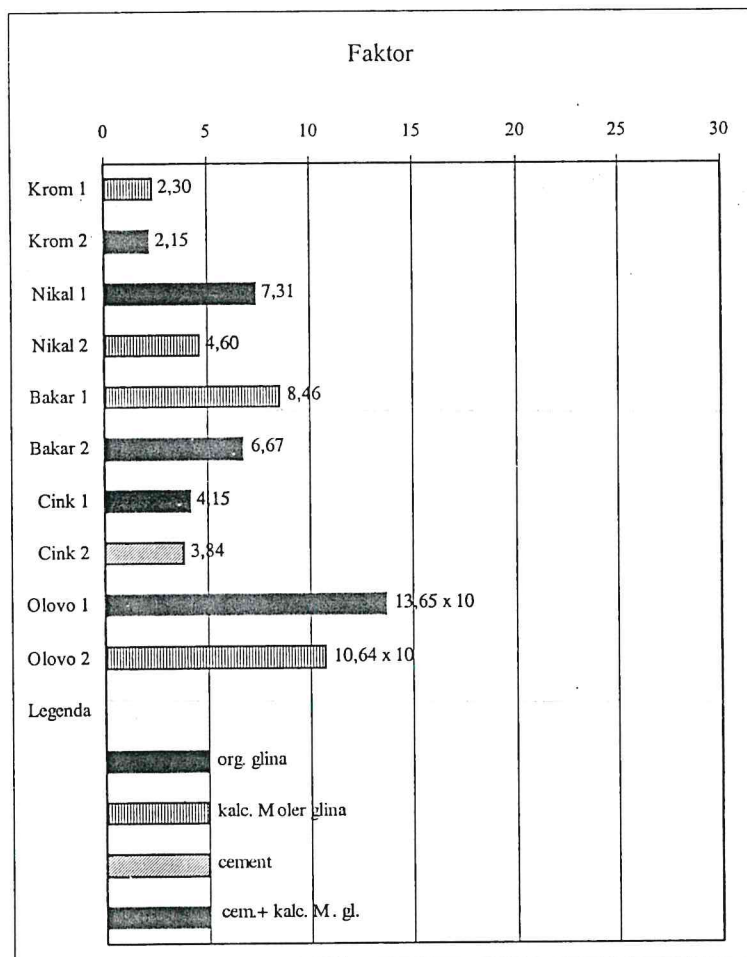
Uzorak	Olovo u uzorku (A) u mg/kg	Olovo u eluatu uzorka (B) u mg/kg	(A/B)	Faktor
VS-11	103	0.82	126	1.00
VS-12	95	0.15	633	5.03
VS-13	172	0.01	17200	136.51
VS-14	134	0.01	13400	106.35
VS-15	139	0.24	579	4.60
VS-16	85	0.05	1700	13.49
VS-17	111	0.77	144	1.14
VS-18	122	0.1	1220	9.68

U tablici 5. prikazan je sadržaj olova u uzorcima VS-11 do VS-18 (A) i eluatima uzoraka VS-11 do VS-18 (B), odnos A/B i faktor uspješnosti tretmana za olovo. Faktor uspješnosti tretmana za olovo prikazan je na slici 7. Najveći faktor uspješnosti tretmana za olovo utvrđen je za uzorak tretiran organofilnom glinom (VS-13) i iznosi 136,51. Na drugom mjestu po uspješnosti, sa faktorom 106,35 nalazi se uzorak tretiran kalciniranom Moler glinom (VS-14).



Slika 7. Faktor uspješnosti tretmana za olovo

Anorganski onečišćivači



Slika 8. Faktori uspješnosti za dva najuspješnija tretmana za neke od ispitivanih anorganskih parametara

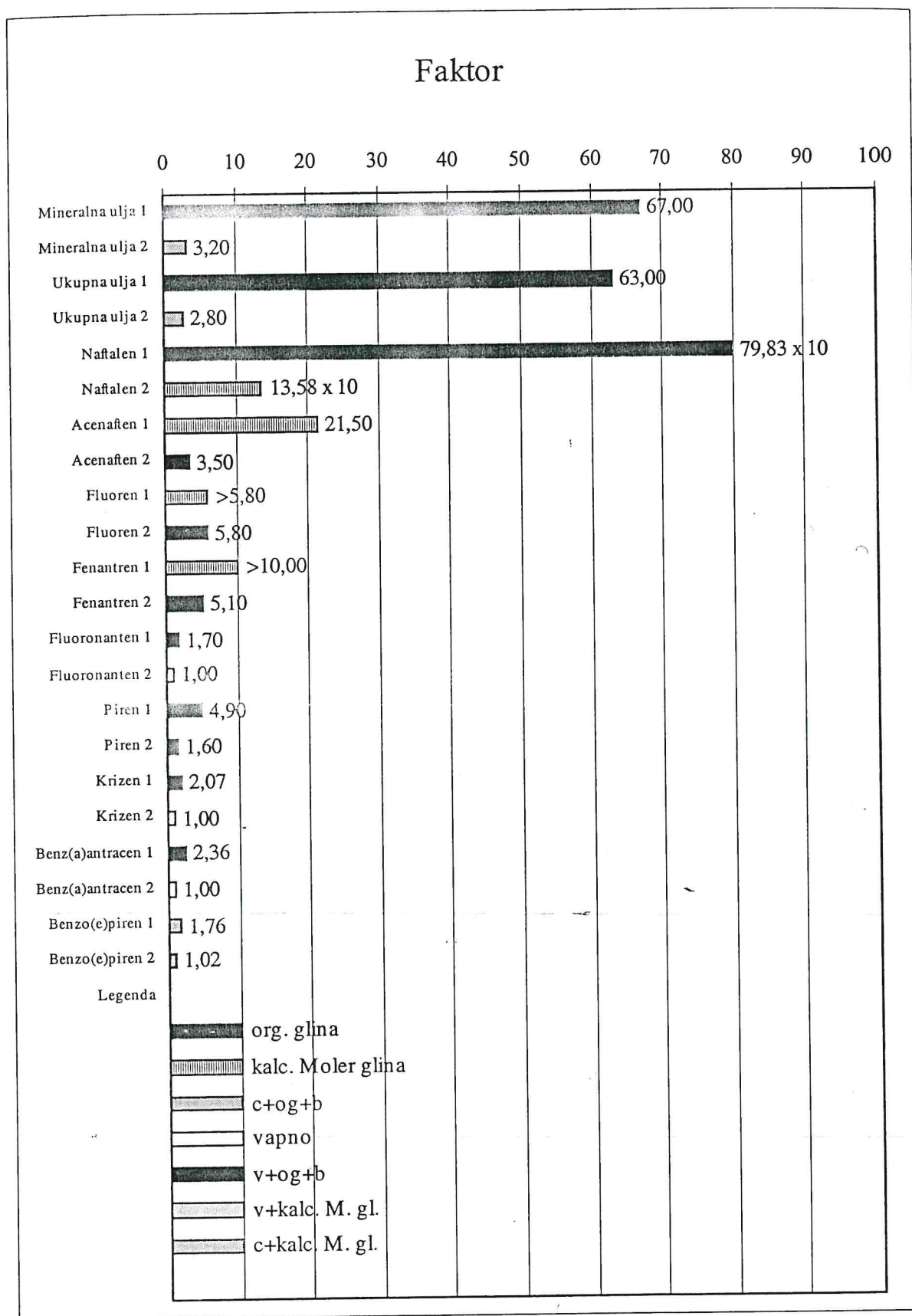
U slučaju anorganskih onečišćivača odnosno teških metala i potencijalno toksičnih elemenata organofilna glina se kao najdjelotvorniji stabilizator pokazala za olovo, nikal i molibden (Slika 8). Faktor uspješnosti tretmana organofilnom glinom za olovo iznosi 136,51, za nikal 7,31, a za molibden 2,9. To znači da uzorak tretiran organofilnom glinom otpušta u vodu 136,51 puta manje olova, 7,31 puta manje nikla i 2,9 puta manje molibdena u odnosu na uzorak koji je tretiran vapnom. Organofilna glina je na drugom mjestu po faktoru uspješnosti za krom (faktor uspješnosti tretmana je 2,15) i bakar (faktor uspješnosti tretmana je 6,67). Kalcinirana Moler glina se kao najdjelotvorniji stabilizator pokazala za krom i bakar. Faktor uspješnosti tretmana kalciniranom Moler glinom za krom iznosi 2,3, a za bakar 8,46. Kalcinirana Moler glina na drugom mjestu po faktoru uspješnosti utvrđena je za nikal (faktor uspješnosti tretmana je 4,6). Najveći faktor uspješnosti tretmana za cink utvrđen je za uzorak tretiran cementom i kalciniranom Moler glinom. Taj faktor iznosi 4,15. Na drugom mjestu po uspješnosti, sa faktorom 3,84 nalazi se uzorak tretiran cementom (VS-12). Cement na drugom mjestu po faktoru uspješnosti utvrđen je i za molibden (faktor uspješnosti tretmana je 2,7). Kod interpretacije rezultata uočene su dvije važne činjenice:

- 1) Svi uzorci koji sadrže kalciniranu Moler glinu (VS-14, VS-17 i VS-18) sadrže više koncentracije ukupnog sadržaja molibdena u odnosu na druge uzorke. Još više je to istaknuto u eluatima. Tako, npr. uzorak VS-14 sadrži 72,5 puta više molibdena u eluatu u odnosu na uzorak tretiran organofilnom glinom (VS-13). Navedeno jasno ukazuje da kalcinirana Moler glina sadrži visoku koncentraciju molibdena koji je dosta topiv u vodi. Iz tog razloga su faktori uspješnosti tretmana za molibden za sve uzorke za koje je u tretmanu alternativne obrade korišten absodan vrlo niski.
- 2) Svi uzorci koji sadrže cement (VS-12, VS-16 i VS-18) sadrže bitno više kroma u eluatima u odnosu na druge uzorke. Tako npr. uzorak VS-12 sadrži 27,5 puta više kroma u eluatu u odnosu na uzorak tretiran vapnom (VS-11). Navedeno jasno ukazuje da cement sadrži krom u takvom obliku koji je dosta topiv u vodi.

Može se zaključiti da je najdjelotvorniji stabilizator za većinu analiziranih teških metala organofilna glina. Jedino za cink organofilna glina nije pokazala zadovoljavajući efekt iako je i za taj element tretman organofilnom glinom uspješniji od tretmana vapnom. Drugi po uspješnosti stabilizator za teške metale je kalcinirana Moler glina. S obzirom da svi uzorci koji sadrže kalciniranu Moler glinu (VS-14, VS-17 i VS-18) sadrže više koncentracije ukupnog sadržaja molibdena i molibdena u eluatima u odnosu na druge uzorke, kod primjene ovakvog sredstva trebalo bi pristupiti oprezno.

Organski onečišćivači

U slučaju organskih onečišćivača organofilna glina se kao najdjelotvorniji stabilizator pokazala za ukupna ulja, mineralna ulja, naftalen, fluoranten, piren, krizen i benzo(a)antracen (Slika 9). Faktor uspješnosti tretmana organofilnom glinom za ukupna ulja iznosi 63,03, za mineralna ulja 67,01, za naftalen 798,3, za fluoranten 1,7, za piren 4,9, za krizen 2,1 i za benzo(a)antracen 2,4. To znači da uzorak tretiran organofilnom glinom otpušta u vodu 63,03 puta manje ukupnih ulja, 67,01 puta manje mineralnih ulja, 798,3 puta manje naftalena, 1,7 puta manje fluorantena, 4,9 puta manje pirena, 2,1 puta manje krizena i 2,4 puta manje benzo(a)antracena. u odnosu na uzorak koji je tretiran vapnom. Organofilna glina na drugom mjestu po faktoru uspješnosti



Slika 9. Faktori uspješnosti za dva najuspješnija tretmana za neke od ispitivanih organskih parametara

utvrđena je za acenaften (faktor uspješnosti tretmana je 3,5), fluoren (faktor uspješnosti tretmana je 5,8), fenantren (faktor uspješnosti tretmana je 5,1). Kalcinirana Moler glina se kao najdjelotvorniji stabilizator pokazala za acenaften, fluoren i fenantren. Faktor uspješnosti tretmana kalciniranom Moler glinom za acenaften iznosi 21,5, za fluoren je veći od 5,8 a za fenantren je veći od 10. Kalcinirana Moler glina na drugom mjestu po faktoru uspješnosti utvrđena je za naftalen (faktor uspješnosti tretmana je 135,8). Smjesa cementa i kalcinirane Moler gline se kao najdjelotvorniji stabilizator pokazala za benzo(b)fluoranten i benzo(e)piren. Faktor uspješnosti tretmana smjesom cementa i kalcinirane Moler gline iznosi 1,8 za benzo(b)fluoranten i 1,5 za benzo(e)piren. Smjesa organofilne gline, bentonita i cementa na drugom mjestu po faktoru uspješnosti utvrđena je za ukupna ulja (faktor uspješnosti tretmana je 2,75) i mineralna ulja (faktor uspješnosti tretmana je 3,25). Vapno na drugom mjestu po uspješnosti utvrđeno je za fluoranten, krizen, benzo(a)antracen i benzo(b)fluoranten (faktor uspješnosti za sva četiri parametra je 1). Smjesa organofilne gline, bentonita i vapna na drugom mjestu po faktoru uspješnosti utvrđena je za piren (faktor uspješnosti tretmana je 1,6). Smjesa vapna i kalcinirane Moler gline na drugom mjestu po faktoru uspješnosti utvrđena je za benzo(a)antracen i benzo(b)fluoranten (faktor uspješnosti tretmana za oba parametra je 1) i za benzo(e)piren (faktor uspješnosti tretmana je 1,1).

Može se zaključiti da je bitno najdjelotvorniji stabilizator za većinu analiziranih organskih onečišćivača organofilna glina. To se poglavito odnosi na ukupna ulja, mineralna ulja i naftalen kod kojih je utvrđen vrlo visok faktor uspješnosti tretmana. Drugi po uspješnosti stabilizator za organske onečišćivače je kalcinirana Moler glina. Međutim, on se pokazao kao najdjelotvorniji stabilizator samo za acenaften, fluoren i fenantren. Smjesa cementa i kalcinirane Moler gline se kao najdjelotvorniji stabilizator pokazala za benzo(b)fluoranten i benzo(e)piren.

Iako se očekivalo da će jedan od najdjelotvornijih stabilizatora za većinu analiziranih anorganskih i organskih onečišćivača biti organofilna glina, najbolje rezultate smo očekivali od upotrebe organofilne gline i cementa zajedno tj. kombinacije procesa stabilizacije i solidifikacije. Portland cement se najčešće koristi za vezanje otpada zbog toga što je jeftin i lako dostupan. Upotreba cementa u procesima stabilizacije/solidifikacije je vrlo uspješna za otpad kontaminiran metalima jer omogućava jaku barijeru mobilizaciji metala. Međutim, organski su zagađivači ponekad štetni budući da se neki organski spojevi upliću u reakcije hidratacije, sprečavajući stvrdnjavanje [8], [9], [10] i [11]. Do sprečavanja stvrdnjavanja dolazi zbog usporavanja hidratacije trikalcijskog silikata što je posljedica adsorpcije organskih smjesa na jezgre kalcijevog hidroksida [8]. Da bi se riješio taj problem počele su se upotrebljavati organski modificirane gline, zajedno sa drugim reagensima za stabilizaciju, koji vežu organsku komponentu iz kontaminiranog tla prije solidifikacije, te time smanjuju štetan efekt interakcije organski spoj-cement. Zbog prethodno navedenog očekivali smo da će upravo kombinacija organofilne gline i cementa dati najbolje rezultate. Međutim, rezultati dobiveni primjenom takve alternativne obrade tehnološkog otpada ispali su vrlo slabi. Pretpostavljamo da je tome razlog nedovoljni vremenski razmak između tretmana organofilnom glinom i tretmana cementom.

Mnogobrojna istraživanja sorpcije organskih spojeva na organofilne gline [12], [13], [14], [15] i [16] pokazuju da se sorpcijski kapacitet za organske onečišćivače može jako povećati zamjenom prirodnih kationa u glinama s kationima forme $[(CH_3)_3-NR]^+$ ili $[(CH_3)_2-N-R_2]^+$ gdje je R skupina organskih funkcionalnih grupa sa lancem dugim 18,

16 i 14 ugljikovih atoma. Korištena organofilna glina ima dva alkilna lanca. Kako su, prema informaciji proizvođača, prirodni kationi u glini zamijenjeni lojem (prirodni materijal) zastupljeni su i lanci od 16 i oni od 18 C atoma. Jedan manji postotak može otpadati i na lance dužine 12 i 14 C atoma, no njihov je udio vrlo mali. Pretpostavljamo da je afinitet ove organofilne gline prema određenim anorganskim (npr. olovo) i organskim onečišćivačima (npr. mineralna ulja i naftalen) posljedica njezine strukture odnosno prisutnih organskih funkcionalnih grupa kao i forme u kojoj se metali u analiziranim uzorcima nalaze. Vjerujemo da će istraživanja koja su u tijeku dati nove vrijedne informacije vezane za ovu problematiku.

ZAKLJUČAK

Od primijenjenih tretmana bitno najuspješnijim za većinu parametara se pokazao tretman organofilnom glinom. Tako tretiran uzorak otpušta na primjer 63 puta manje ukupnih ulja, 67 puta manje mineralnih ulja, 798 puta manje naftalena i 136 puta manje olova od uzorka tretiranog vapnom. Po uspješnosti iza organofilne gline nalazi se kalcinirana moler glina. Dobiveni rezultati jasno ukazuju da odabiru najpovoljnijeg sredstva za obradu tehnološkog otpada u naftnom rudarstvu treba prethoditi smanjenje sadržaja ugljikovodika nekim od terenskih prihvatljivih načina i detaljna kemijska analiza preostalih organskih i anorganskih onečišćivača. Ovisno o rezultatu analize opasni tehnološki otpad može se tretirati puno efikasnije, uz upotrebu primjerenijih materijala (npr. organofilna glina) čime se može bitno reducirati otpuštanje onečišćivača iz tako obrađenog otpada u okoliš. Na taj način mogao bi se riješiti problem trajnog odlaganja obrađenog otpada.

Rezultati ovog istraživanja i istraživanja koja su u tijeku dati će osnove za daljnje razvijanje strategije o postupanju s tehnološkim otpadom iz naftnog rudarstva, a s ciljem zaštita tla, površinskih voda i podzemnih vodonosnika pitke vode. Pod tim se podrazumijeva korištenje jasno definiranih protokola koji bi u sebi sadržavali jasne upute o tome kako definirati: (1) tip otpada (laboratorijska analiza sastava otpada na točno propisane parametre radi procjene tipa onečišćivača i razine onečišćenja), (2) tipove metoda saniranja otpada, (3) kriterije odabira metode saniranja otpada i (4) način kontrole provedbe sanacije. Budući da u Hrvatskoj ne postoje propisani kriteriji za procjenu razine onečišćenja uzrokovanog otpadom iz naftnog rudarstva, iste bi trebalo u suradnji sa nadležnim Ministarstvom definirati. Za izradu takvih protokola neophodno je korištenje svjetske literature i zakonske regulative. Tu se prvenstveno treba služiti iskustvom onih zemalja koje imaju velike naftne kompanije, te se susreću sa sličnim problemima (npr. USA, Italija).

LITERATURA

- [1] LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C. and The Environmental Resources Menagement Group: Hazardous Waste Management, McGraw-Hill, Inc., Singapore 1994.
- [2] Dorčić, I: Osnove čišćenja uljnih zagađenja, SKTH/Kemija u industriji, Zagreb 1987.
- [3] Nikolić, O., Štampar, G, Švob, A: Tehnika solidifikacije kao način obrade i zbrinjavanja otpadnih materijala naftno-petrokemijske industrije, 1990, INA.
- [4] Glavni tipski rudarski projekt (GTRP) "Sanacija isplačnih jama u INA-Naftaplinu", INA-Naftaplin, Zagreb, travanj 1990.

- [5] Durn, G. i Gaurina-Međimurec, N. (2001): Studija uspješnosti postupka i rezultata solidifikacije centralne otpadne jame pogona Lipovljani i utjecaj navedenog zahvata na okoliš, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 106.
- [6] Gaurina-Međimurec, N. i Durn, G. (2001): Studija uspješnosti postupka i rezultata solidifikacije isplačnih jama na polju Molve i utjecaj navedenog zahvata na okoliš, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 98.
- [7] Smith, M.A., M.A. Smith Environmental Consultancy: Stabilization/Solidification Processes, chapter 8, Committee on the Challenges of Modern Society: Evaluation of Demonstrated and merging Technologies for the Treatment and Clean Up of Contaminated Land and Groundwater, Phase II, Final Report, Number 219, North Atlantic Treaty Organization, lipanj 1998.
- [8] Young, J.F. (1972): A review of the mechanisms of set-retardation in portland cement pastes containing organic admixtures.- *Cement and Concrete Res.*, 2, 415-433.
- [9] Skipper, D.G., Eaton, H.C., Cartledge, F.K. i Tittlebaum, M.E. (1987): Scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analysis of type I portland cement pastes containing parachlorophenol.- *Cement and Concrete Res.*, 17, 851-863.
- [10] Eaton, H.C., Walsh, M.E., Tittlebaum, M.E., Cartledge, F.K. i Chalasani, D. (1987): Organic interference of solidified/stabilized hazardous wastes.- *Envir. Monitoring and Assessment*, 9, 133-142.
- [11] Montgomery, D.M., Sollars, C.J., Perry, R., Tarling, S.E., Barnes, O. i Henderson, E. (1991): Treatment of organic-contaminated industrial wastes using cement-based stabilization/solidification-I. Microstructural analysis of cement-organic interactions.- *Waste Mgmt. and Res.*, 9, 1103-111.
- [12] Mortland M.M., Shaobai, S. i Boyd, S.A. (1986): Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols.- *Clay and Clay Minerals*, 34, 581-585.
- [13] Boyd, S.A., Mortland M.M. i Chiou, C.T. (1988): Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectites.- *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 652-657.
- [14] Lee, J.F. Mortland M.M., Chiou, C.T., Kile, D.E. i Boyd, S.A. (1990): Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities.- *Clay and Clay Minerals*, 38(2), 113-120.
- [15] Jaynes, W.F. i Boyd, S.A. (1995): Trimethylphenylammonium-smectite as an effective adsorbent of water soluble aromatic hydrocarbons.- *J. Air Waste Mgmt. Assn.*, 40, 1649-1653.
- [16] Lo, I.M.-C. i Liljestrand, H.M. (1996): Laboratory sorption and hydraulic conductivity tests: evaluation of modified-clay materials- *Waste Mgmt. and Res.*, 14, 44-56.