

# Laboratorijska ispitivanja novih materijala za obradu opasnog otpada iz naftnog rudarstva

---

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

*Source / Izvornik:* **Zbornik radova / 2. međunarodni znanstveno-stručni skup o naftnom gospodarstvu, 2005, [knj.!] 5, 1 - 10**

**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:169:724315>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-27**



*Repository / Repozitorij:*

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



H2Bora 157990

## Laboratorijska ispitivanja novih materijala za obradu opasnog otpada iz naftnog rudarstva

*Durn<sup>1</sup>, G., Gaurina-Međimurec<sup>1</sup>, N., Veronek<sup>2</sup>, B., Mesić<sup>2</sup>, S., Fröschl<sup>3</sup>, H. i Čović<sup>1</sup>, M.*

<sup>1</sup> Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

<sup>2</sup>Ina-Naftaplin, <sup>3</sup> Seibersdorf Research

### Sažetak

U tehnološkom procesu proizvodnje nafte i prirodnog plina nastaje tehnološki otpad (talozi iz rezervoara i tehnoloških posuda, zauljena zemlja i dr.) dio kojeg, na temelju svojstava i štetnih sastojaka koje sadrži, spada u opasni otpad.

Za njegov prihvata, privremeno odlaganje, predobradu, obradu i trajno odlaganje izgrađeni su objekti - Centralne otpadne jame (COJ). Prije odlaganja u COJ takav otpad se obrađuje živim vapnom i kroz proces stabilizacije/solidifikacije pretvara u slabo topivi – inertni materijal, te odlaže u dijelu COJ-a koji je za tu svrhu predviđen.

Zbog akumuliranja inertnog materijala i ograničenog kapaciteta na lokaciji COJ-a, postavlja se problem lokacije trajnog zbrinjavanja većih količina obrađenog otpada.

U svijetu, stabilizacija/solidifikacija živim vapnom koristi se kao tehnika obrade i organskog i anorganskog tehnološkog otpada. Svjetska iskustva međutim pokazuju da ako se ova tehnika koristi kod obrade organskog tehnološkog otpada, ili otpada koji sadrži i organske i anorganske onečišćivače kod njene primjene se mora biti jako oprezan jer ne dolazi do dovoljnog reduciranja kretanja onečišćivača u okoliš. Za materijale koji sadrže organske ili anorganske i organske onečišćivače razvijaju se nove tehnike obrade.

U radu se prikazuju rezultati laboratorijskih istraživanja novih načina predobrade i obrade tehnološkog otpada iz naftnog rudarstva. Uzorci tehnološkog otpada iz COJ-Vinkovci u laboratorijskim uvjetima su obrađivani primjenom pojedinačnih materijala (cement, organofilna glina, damolin - kalcinirana Moler glina) ili kombiniranom primjenom nekoliko različitih materijala. Za usporedbu rezultata korišten je uzorak tehnološkog otpada obrađen vapnom.

Dobiveni rezultati jasno ukazuju da se opasni tehnološki otpad može 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.

### Abstract

Technological wastes (tank bottoms, separator sludges, oily soils etc.) are created during oil and gas production, part of which is hazardous waste. Central reserve pits – COJ are used for temporary disposal, pretreatment, treatment and final disposal of wastes. Before disposal in COJ such waste is treated with lime and through processes of stabilization/solidification it transforms in poorly soluble - inert material which is then deposited on pit area assign to a final disposal of solidified material.

Because of accumulating of inert material inside COJ- and limited volume of the central reserve pit, subsequent disposal becomes problem.

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 beeing developed for materials which contain organic or inorganic and organic pollutants.

The paper presents results of laboratory investigation of new 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 (cement, organophilic clay, calcined Moler clay) or application of different material combinations. The sample of technological waste treated with lime was used for comparison of results.

The obtained results clearly show that hazardous technological waste can be treated more effectively 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.

**Ključne riječi:** proizvodnja nafte i plina, opasni otpad, centralne otpadne jame, novi postupci obrade otpada, organofilna glina

**Key words:** oil and gas production, hazardous waste, central waste pits, new treatments of waste, organophilic clay

## UVOD

Postupanje s tehnološkim otpadom u INA-Naftaplinu obuhvaća njegovo razdvajanje na tekuću i krutu (ugušćenu) fazu i daljnje postupanje sa svakom fazom odvojeno [4]. Tekuća faza tehnološkog otpada odvozi se autocisternama na lokaciju bušotine (utisna bušotina) koja je remontnim radovima osposobljena za primanje tehnološkog fluida, te je mjesto trajnog odlaganja tekuće faze odabrana utisna formacija. Ugušćena faza se, prije trajnog odlaganja miješa sa živim vapnom (stabilizacija/solidifikacija) čime se smanjuje negativni utjecaj prisutnih štetnih tvari na okoliš [4]. Postupkom solidifikacije sanirane su gotovo sve postojeće **isplaćne jame**, te je danas u Ina-Naftaplinu u funkciji šest **Centralnih otpadnih jama** u koje se odlaže sekundarni otpad iz tehnoloških procesa naftnog rudarstva. U tablici 1 navode se proizvodni pogoni Okruga Podravina, Posavina i Slavonija na kojima se stvara otpad, procijenjene godišnje količine sekundarnog otpada kojeg treba obraditi, te centralne otpadne jame kojima pojedini Pogoni gravitiraju i u koje odlažu svoj otpad.

**Tablica 1. Procjena godišnjih potreba obrade ugušćenog tehnološkog otpada**

| Okrug            | Pogon                                          | COJ        | Volumen (m <sup>3</sup> /god.) |
|------------------|------------------------------------------------|------------|--------------------------------|
| <b>Podravina</b> | Šandrovac, Molve, Koprivnica                   | Šandrovac  | 1500-2000                      |
| <b>Posavina</b>  | Ivanić grad, Žutica, Etan, Dugo Selo, Šumećani | Žutica     | 2500-3000                      |
|                  | PSP Okoli, Stružec                             | Stružec    | 500-1000                       |
| <b>Slavonija</b> | Lipovljani                                     | Lipovljani | < 500                          |
|                  | Beničanci                                      | Beničanci  | 1000-1500                      |
|                  | Vinkovci                                       | Vinkovci   | < 500                          |

Centralne otpadne jame Lipovljani, Šandrovac, Beničanci i Žutica izrađene su iskapanjem u zemlji, a njihova nepropusnost postignuta je postavljanjem folije ili nabijanjem gline (Tablica 2). One služe samo kao deponija tehnološkog otpada bez mogućnosti njegove obrade. Centralne otpadne jame Stružec i Vinkovci rekonstrukcijom su pretvorene u procesno postrojenje, čime je omogućena obrada i trajno deponiranje doveženog otpada, dok se Centralna otpadna jama na Molvama planira izraditi kao procesno postrojenje, za nju je izrađena i prihvaćena Studija o utjecaju na okoliš, a aktivnosti oko njene izrade su u tijeku.

**Tablica 2. Centralne otpadne jame (COJ) u INA-Naftaplina**

| COJ                                                           | Način izrade (izolacija)       | Kapacitet (m <sup>3</sup> ) | Popunjenost (%) |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| <b>Centralna otpadna jama kao deponija tehnološkog otpada</b> |                                |                             |                 |
| Lipovljani                                                    | Zemljana jama (folija)         | 1000                        | 80              |
| Šandrovac                                                     | Zemljana jama (folija)         | 5000                        | 60              |
| Beničanci                                                     | Zemljana jama (folija)         | 10000                       | 60              |
| Žutica                                                        | Zemljana jama (nabijena glina) | 10000                       | 75              |
| <b>Centralna otpadna jama kao procesno postrojenje</b>        |                                |                             |                 |
| <b>Stružec</b>                                                | Zemljana jama (nabijena glina) | 1000                        |                 |
|                                                               | Betonska tankvana (folija)     | 300                         |                 |
|                                                               | Deponij (nabijena glina)       | 500                         | 100             |
| <b>Vinkovci (1997.)</b>                                       | Zemljana jama (nabijena glina) | 1000                        | 20              |
|                                                               | Betonska tankvana (folija)     | 300                         | -               |
|                                                               | Deponij (nabijena glina)       | 2000                        | 20              |
| <b>Molve</b>                                                  | U pripremi                     |                             |                 |

Popunjenost postojećih COJ-a, prema podacima iz tablice 2, upućuju na potrebu preuređenja postojećih objekata, izradu novih objekata, primjenu odgovarajuće predobrade otpadnog materijala i na pronalaženje mogućnosti iskorištavanja odgovarajuće obrađenog otpada - inertnog materijala. Za laboratorijska ispitivanja uspješnosti obrade tehnološkog otpada alternativnim materijalima uzeti su uzorci otpadnog materijala iz COJ-Vinkovci pa se u nastavku opisuje način funkcioniranja te centralne otpadne jame.

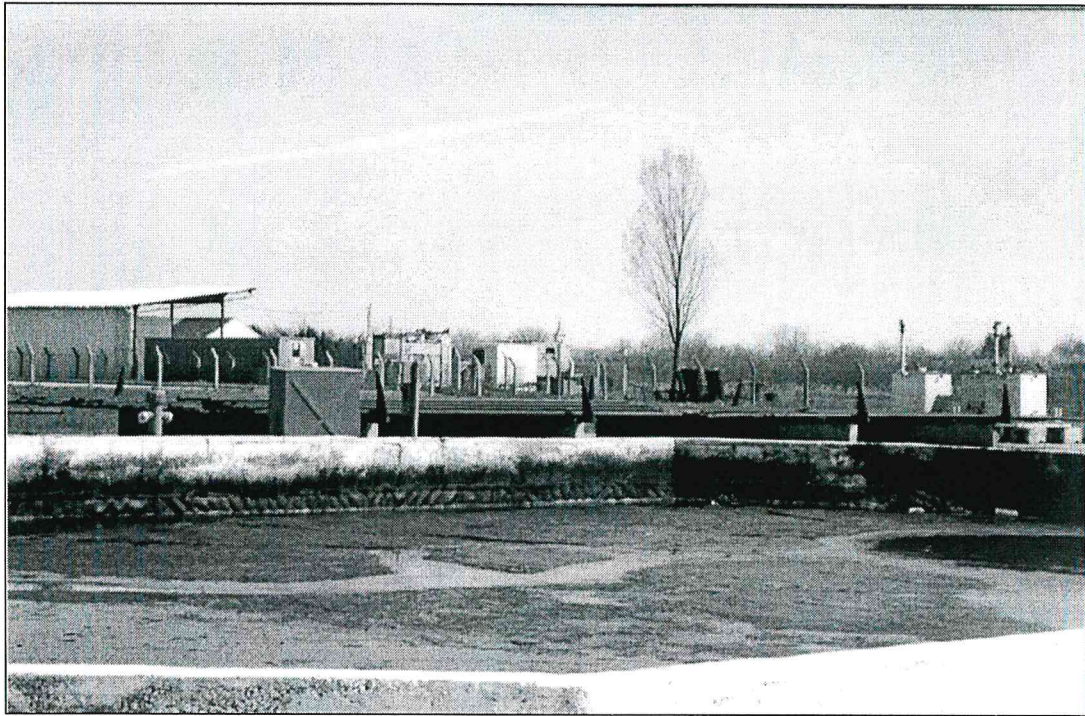
#### **CENTRALNA OTPADNA JAMA – VINKOVCI (COJ-V)**

COJ-V izgrađena je 1988. godine u sklopu MOS Đeletovci, te 1989. godine puštena u rad. Tijekom rada došlo je do punjenja COJ-a ugušćenom fazom, te se u nju nisu mogle odlagati nove količine otpada. Da bi se jama i dalje mogla koristiti 1997. godine izvedeni su određeni građevinski i tehnološki zahvati na postojećoj COJ-Vinkovci, te je jama osposobljena za prihvrat novih količina tehnološkog otpada [1].

Za prihvrat i obradu krutog materijala izgrađena je od armiranog betona MB 30 **tankvana** zapremine cca 250 m<sup>3</sup> (slika 1).

Tehnološki otpad (**pijesak, silt, nafta** nakon kapitalnog remonta sloja na proizvodnim bušotinama, **talog** s dna nakon čišćenja rezervoara, **zauljena zemlja** s prostora oko ušća proizvodnih bušotina) se kontinuirano odlaže u tankvanu, a kad se sakupi dovoljna količina (do 200 m<sup>3</sup>) pristupa se solidifikaciji živim vapnom. U cilju kvalitetnije obrade ugušćene mase s **povećanim udjelom ugljikovodika** pri obradi se dodaje i glinovita zemlja koja veže prisutne ugljikovodike [1]. Miješanje otpada s glinovitom zemljom i živim vapnom obavlja se pomoću bagera u betonskoj tankvani. Nakon procesa solidifikacije obrađeni tehnološki otpad – solidifikat kamionima se iz tankvane prevozi na prostor COJ-V predviđen za odlaganje solidifikata (Slika 2). Nakon toga tankvana je prazna i spremna za prihvrat novih količina tehnološkog otpada, dok se slobodni prostor COJ-V za odlaganje solidifikata postepeno sve više smanjuje. Popunjavanje tog prostora dovodi do potrebe za pronalaženjem rješenja za ekološki prihvatljivo trajno zbrinjavanje obrađenog materijala.





**Slika 1. Tankvana na COJ-Vinkovci**



**Slika 2. Deponij za odlaganje solidificiranog materijala**



## LABORATORIJSKA ISPITIVANJA NOVIH MATERIJALA

Istraživanja koja su proveli Durn i Gaurina-Međimurec [1-3] 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 pospešiti proces stabilizacije/solidifikacije [1]. Kao adsorbenti se najčešće koriste organofilne gline, a mogu se primjenjivati i zeoliti, aktivni ugljen, ionski izmjenjive smole i druga sredstva.

Za ispitivanje alternativnih načina obrade tehnološkog otpada iz naftnog rudarstva, korišten je tehnološki otpada iz COJ-Vinkovci koji je u laboratorijskim uvjetima obrađivan primjenom pojedinačnih materijala ili primjenom kombinacije nekoliko materijala (Tablica 3). Za usporedbu rezultata korišten je uzorak tehnološkog otpada obrađen vapnom.

Iz tankvane su uzeta tri uzorka kašastog materijal crne boje intenzivnog mirisa po nafti. Pojedinačni uzorci su najprije homogenizirani u laboratoriju, a zatim udruženi u kompozitni uzorak (oznaka uzorka VS-1). Iz ovako pripremljenog uzorka u laboratoriju napravljeno je 8 alikvota koji su sadržavali po 700 g uzorka VS-1. 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 (Tablica 3).

Tablica 3. Alternativna obrada laboratorijskog uzorka tehnološkog otpada

| Oznaka uzorka | Ukupna masa uzorka, g | Udio pojedine komponente u uzorku, g |                   |          |                         |            |        |
|---------------|-----------------------|--------------------------------------|-------------------|----------|-------------------------|------------|--------|
|               |                       | Tehnološki otpad                     | Organofilna glina | Bentonit | Kalcinirana Moler glina | Vapno      | Cement |
| <b>VS-1</b>   | <b>1000</b>           | <b>700</b>                           |                   |          |                         | <b>300</b> |        |
| VS-2          | 1000                  | 700                                  |                   |          |                         |            | 300    |
| VS-3          | 1000                  | 700                                  | 300               |          |                         |            |        |
| VS-4          | 1000                  | 700                                  |                   |          | 300                     |            |        |
| VS-5          | 1000                  | 700                                  | 150               | 50       |                         | 100        |        |
| VS-6          | 1000                  | 700                                  | 150               | 50       |                         |            | 100    |
| VS-7          | 1000                  | 700                                  |                   |          | 150                     | 150        |        |
| VS-8          | 1000                  | 700                                  |                   |          | 150                     |            | 150    |

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.

U obrađenim uzorcima i njihovim vodenim eluatima određeni su slijedeći parametri:

- ♦ ukupna i mineralna ulja (primjenom infra-crvene spektrometrije),
- ♦ policiklički aromatski ugljikovodici (16 komponenata) (metodom plinske kromatografije s masenim spektrometrom (GC-M),
- ♦ teški metali i potencijalno toksični elementi (10 elemenata) (atomsom emisijskom spektroskopijom (ICP-AES).

Procedura eluiranja (ispiranja) destiliranom vodom provedena je po standardnoj metodi DIN 38414 dio 4.

## REZULTATI ISPITIVANJA I RASPRAVA

Da bi se utvrdila učinkovitost primijenjenih tretmana na uzorak VS-1, 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 (A/B)** koji označava koliko je puta veća koncentracija mjerenog parametra u ukupnom uzorku u odnosu na eluat uzorka.
2. **faktor uspješnosti obrade** koji se dobije dijeljenjem vrijednosti odnosa A/B za neki parametar u tretiranom uzorku s vrijednošću odnosa A/B za taj parametar u uzorku tretiranom vapijom.

Zbog zadanog opsega teksta, prikazani su dobiveni rezultati za ukupna ulja i mineralna ulja (Tablica 4), te naftalen i olovo (Tablica 5), dok su za ostale analizirane parametre prezentirani samo najznačajniji rezultati.

Tablica 4. Rezultati ispitivanja ukupnog sadržaja ulja i mineralnih ulja u uzorcima i eluatima

| Uzorak      | Ukupna ulja, mg/kg |               |               |              | Mineralna ulja, mg/kg |             |               |              |
|-------------|--------------------|---------------|---------------|--------------|-----------------------|-------------|---------------|--------------|
|             | uzorak (A)         | eluat (B)     | (A/B)         | Faktor       | uzorak (A)            | eluat (B)   | (A/B)         | Faktor       |
| <b>VS-1</b> | <b>140363</b>      | <b>2062,6</b> | <b>68,1</b>   | <b>1,00</b>  | <b>102247</b>         | <b>1220</b> | <b>83,8</b>   | <b>1,00</b>  |
| VS-2        | 89339              | 981,8         | 91,0          | 1,34         | 74332                 | 373,3       | 199,1         | 2,38         |
| <b>VS-3</b> | <b>296610</b>      | <b>69,1</b>   | <b>4292,5</b> | <b>63,03</b> | <b>163421</b>         | <b>29,1</b> | <b>5615,8</b> | <b>67,01</b> |
| VS-4        | 124748             | 1350,5        | 92,4          | 1,36         | 84738                 | 401,5       | 211,1         | 2,52         |
| VS-5        | 100264             | 7157          | 14,0          | 0,21         | 68400                 | 4010,8      | 17,1          | 0,20         |
| VS-6        | 125961             | 672,1         | 187,4         | 2,75         | 86676                 | 318,5       | 272,1         | 3,25         |
| VS-7        | 100402             | 2176          | 46,1          | 0,68         | 65658                 | 1220        | 63,7          | 0,76         |
| VS-8        | 119648             | 6064          | 19,7          | 0,29         | 84727                 | 373,3       | 25,5          | 0,30         |

Prema podacima iz tablice 4 može se zaključiti da je najveći faktor uspješnosti tretmana za ukupna i mineralna ulja utvrđen za uzorak tretiran organofilnom glinom (VS-3). To znači da tako tretiran uzorak otpada otpušta u vodu 63,03 puta manje ukupnih ulja i 67,01 puta manje mineralnih ulja u odnosu na uzorak koji je tretiran vapijom. Na drugom mjestu po uspješnosti nalazi se uzorak tretiran smjesom organofilne gline, bentonita i cementa (VS-6).

Tablica 5. Rezultati ispitivanja sadržaja naftalena i olova u uzorcima i njihovim eluatima

| Uzorak      | Naftalen, µg/kg |             |                |              | Olovo, mg/kg |             |              |               |
|-------------|-----------------|-------------|----------------|--------------|--------------|-------------|--------------|---------------|
|             | uzorak (A)      | eluat (B)   | (A/B)          | Faktor       | uzorak (A)   | eluat (B)   | (A/B)        | Faktor        |
| <b>VS-1</b> | <b>2200</b>     | <b>111</b>  | <b>19,8</b>    | <b>1,0</b>   | <b>103</b>   | <b>0.82</b> | <b>126</b>   | <b>1.00</b>   |
| VS-2        | 4800            | 575         | 8,3            | 0,4          | 95           | 0.15        | 633          | 5.03          |
| <b>VS-3</b> | <b>14700</b>    | <b>0,93</b> | <b>15806,5</b> | <b>798,3</b> | <b>172</b>   | <b>0.01</b> | <b>17200</b> | <b>136.51</b> |
| <b>VS-4</b> | <b>2500</b>     | <b>0,93</b> | <b>2688,2</b>  | <b>135,8</b> | <b>134</b>   | <b>0.01</b> | <b>13400</b> | <b>106.35</b> |
| VS-5        | 9600            | 164         | 58,5           | 3,0          | 139          | 0.24        | 579          | 4.60          |
| VS-6        | 10400           | 184         | 56,5           | 2,9          | 85           | 0.05        | 1700         | 13.49         |
| VS-7        | 4800            | 419         | 11,5           | 0,6          | 111          | 0.77        | 144          | 1.14          |
| VS-8        | 3500            | 425         | 8,2            | 0,4          | 122          | 0.1         | 1220         | 9.68          |



Prema podacima iz tablice 5 može se zaključiti da je najveći faktor uspješnosti tretmana za naftalen također utvrđen za uzorak tretiran organofilnom glinom (VS-3) 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-4). Najveći faktor uspješnosti tretmana za olovo utvrđen je za uzorak tretiran organofilnom glinom (VS-3) i iznosi 136,51. Na drugom mjestu po uspješnosti, sa faktorom 106,35 nalazi se uzorak tretiran kalciniranom Moler glinom (VS-4).

### **Anorganski onečišćivači**

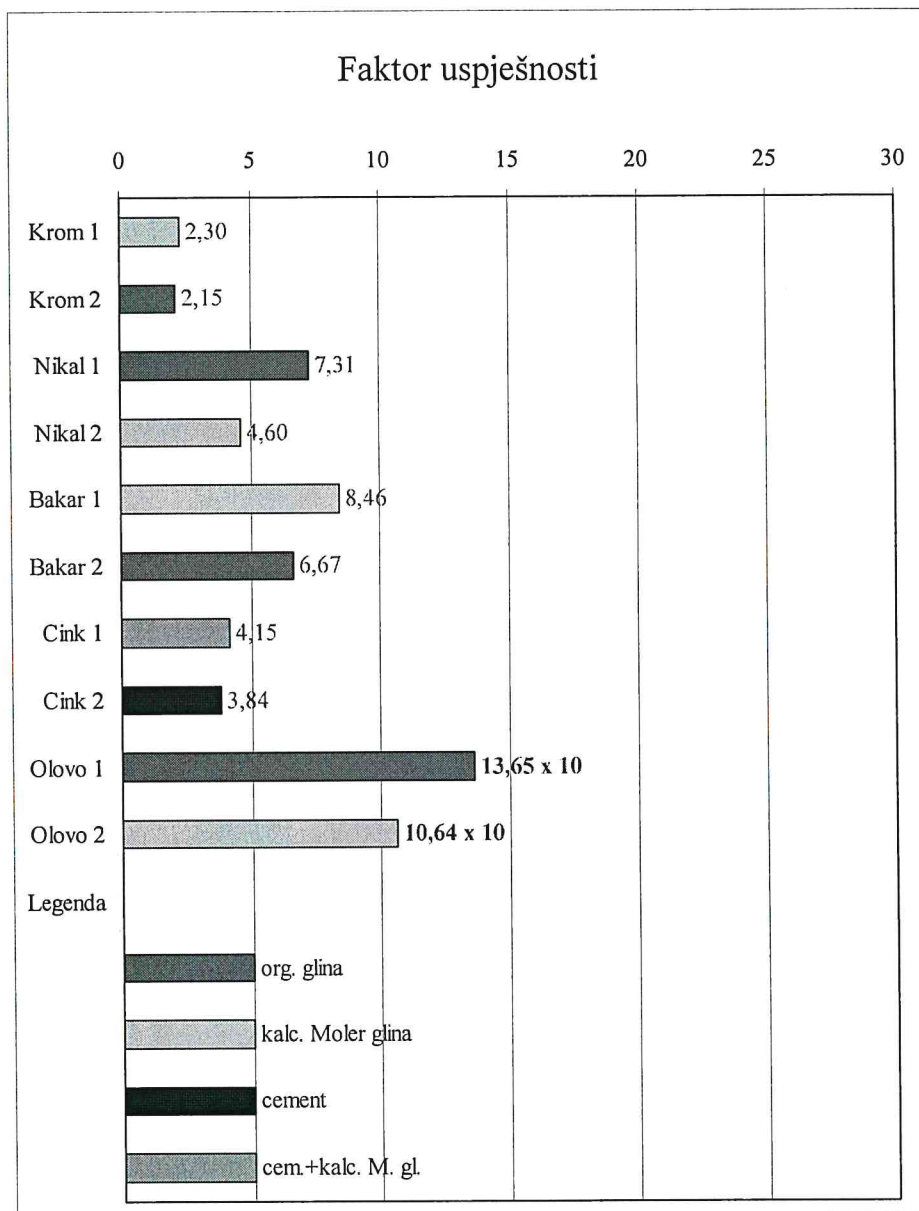
U slučaju anorganskih onečišćivača odnosno teških metala i potencijalno toksičnih elemenata organofilna glina se kao najdjelotvorniji stabilizator pokazala za olovo, nikal i molibden (Slika 3). Prema vrijednosti faktora uspješnosti, uzorak tretiran organofilnom glinom otpušta u vodu 136,51 puta manje 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 i bakar. Kalcinirana Moler glina se kao najdjelotvorniji stabilizator pokazala za krom (2,3) i bakar (8,46), dok je na drugom mjestu po faktoru uspješnosti za nikal (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-2). 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-4, VS-7 i VS-8) sadrže više koncentracije ukupnog sadržaja molibdena u odnosu na druge uzorke. Još više je to istaknuto u eluatima. Tako, npr. uzorak VS-4 sadrži 72,5 puta više molibdena u eluatu u odnosu na uzorak tretiran organofilnom glinom (VS-3). 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-2, VS-6 i VS-8) sadrže bitno više kroma u eluatima u odnosu na druge uzorke. Tako npr. uzorak VS-2 sadrži 27,5 puta više kroma u eluatu u odnosu na uzorak tretiran vapnom (VS-1). 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-4, VS-7 i VS-8) sadrže više koncentracije ukupnog sadržaja molibdena i molibdena u eluatima u odnosu na druge uzorke, kod primjene ovakvog sredstva trebalo bi pristupiti oprezno.

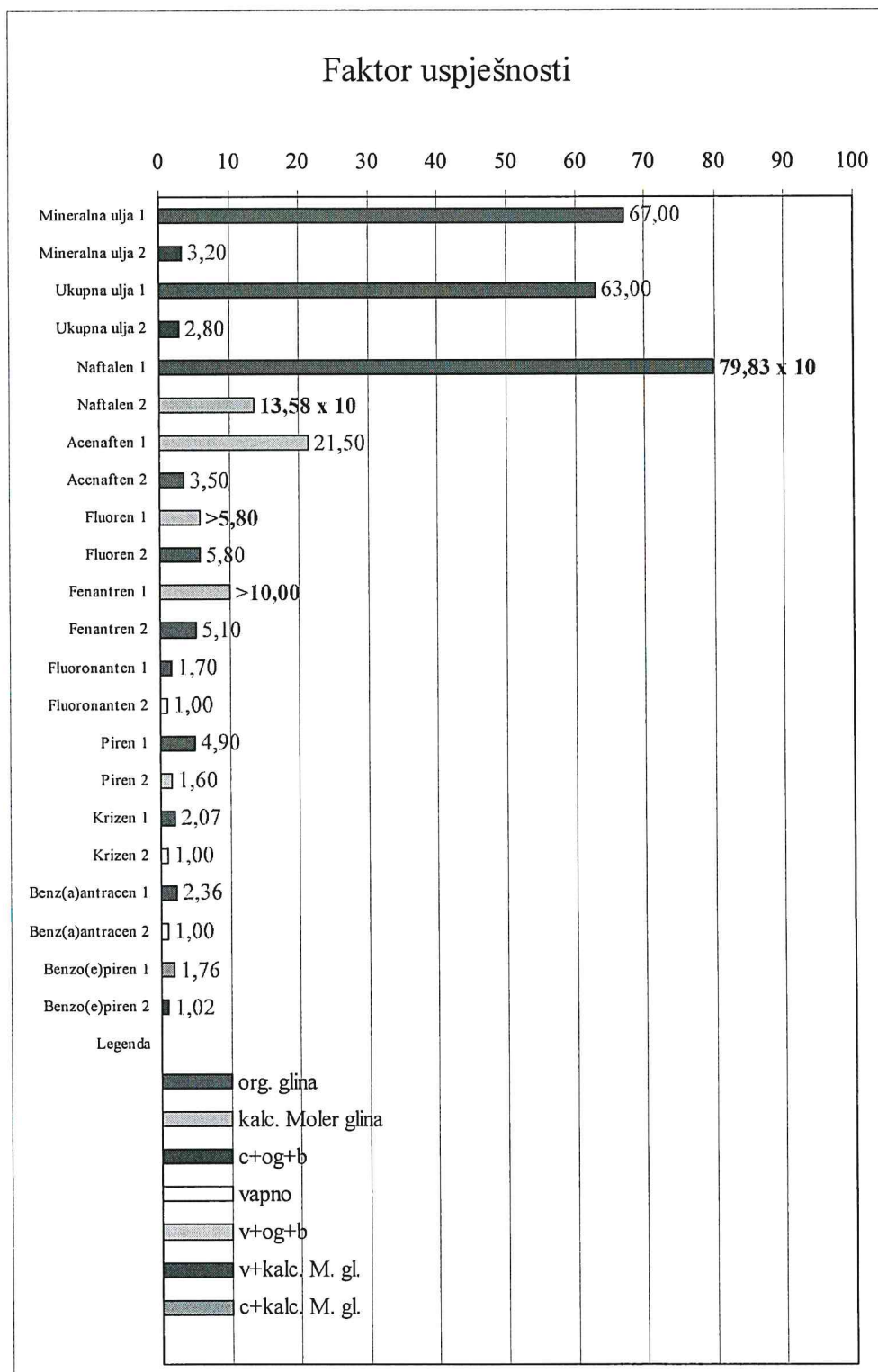




Slika 3. Uspješnost stabiliziranja anorganskih zagađivača ispitivanim materijalima

### Organski onečišćivači

Prema rezultatima laboratorijskih ispitivanja koji su prikazani na slici 4 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, ona se pokazala 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.



Slika 4. Uspješnost obrade otpada ispitivanim materijalima za neke organske onečišćivače

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 [5]. Do sprečavanja stvrdnjavanja dolazi zbog usporavanja hidratacije trikalcijskog silikata što je posljedica adsorpcije organskih smjesa na jezgre kalcijevog hidroksida.

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.

## ZAKLJUČAK

Od primijenjenih tretmana bitno najuspješnijim za većinu parametara se pokazao tretman organofilnom glinom. 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.

Cilj alternativnih obrada bio je utvrđivanje učinkovitosti vezanja anorganskih i organskih onečišćivača iz tehnološkog otpada za navedena sredstva (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.

## LITERATURA

- [1] Durn, G. i Gaurina-Međimurec, N. (2002): Studija uspješnosti postupka solidifikacije, te izbor i uspješnost alternativnih postupaka obrade tehnološkog otpada na centralnoj otpadnoj jami Vinkovci, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 155.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Glavni tipski rudarski projekt (GTRP) "Sanacija isplačnih jama u INA-Naftaplinu", INA-Naftaplin, Zagreb, travanj 1990.
- [5] 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.