

Bioremedijacija zauljenog otpada iz procesa naftnog rudarstva

Bioremediation of oily waste from petroleum engineering processes

doc. dr. sc.

Karolina Novak Mavar

Rudarsko-geološko-naftni fakultet
karolina.novak-mavar@rgn.hr

prof. dr. sc.

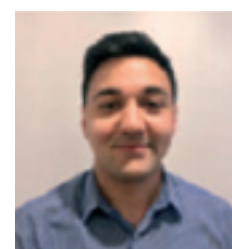
Nediljka Gaurina-Medimurec

Rudarsko-geološko-naftni fakultet
ngaumed@rgn.hr

Karim El Sabeh,

RGN fakultet

(poslijediplomski studij)
kelsabeh@hotmail.com



Ključne riječi: bioremedijacija, bušenje, proizvodnja, isplaka, zauljeni otpad

Key words: bioremediation, drilling, production, drilling mud, oily waste.

Sažetak

Tijekom aktivnosti procesa istraživanja i eksploatacije ugljikovodika moguće je zagađenje okoliša uslijed nastanka otpada i pojave izvanrednih događaja koji za posljedicu imaju istjecanje ugljikovodika. Radi izbjegavanja štetnih utjecaja na okoliš kompanije poštuju stroge standarde i implementiraju odgovarajuće mjere za sprječavanje ili smanjenje štetnog djelovanja otpada na okoliš. Na današnjem stupnju razvoja naftne kompanije primjenjuju različite metode obrade zauljenog otpada (talozi iz naftnih spremnika, tlo onečišćeno ugljikovodicima, otpadna uljna isplaka i sl.), a jedna od njih je i bioremedijacija.

Pri obradi otpada onečišćenog ugljikovodicima procesom bioremedijacije koriste se mikroorganizmi, gnojivo, oksidanti te različiti aditivi u cilju smanjenja ukupnog sadržaja ugljikovodika. Bioremedijacija je relativno spor proces, zahtjeva velike površine zemljišta, često provođenje testova i analiza kako bi se postigao željeni rezultat, odnosno zauljeni otpad pretvorio u koristan proizvod, neopasan za okoliš.

Uspješnost procesa bioremedijacije ovisi o različitim parametrima, kao što su sadržaj vode u tlu, koncentracija kisika, temperatura tla te sposobnost biološke degradacije pojedinih komponenti otpada.

U radu su prikazani primjeri i rezultati terenske primjene obrade zauljenog otpada i otpadne isplake postupkom bioremedijacije.

Abstract

During petroleum exploration and production activities environmental pollution can be caused by hydrocarbons leakage incidents. In order to avoid harmful environmental impacts, the companies respect strict standards and therefore implement appropriate measures for reduction of damaging effects of waste to the environment. At the current development stage oil and gas companies are applying different oily waste (oily sludge, hydrocarbon contaminated soil, spent oil-based mud, etc.) treatment methods, one of which is bioremediation.

Bioremediation processing of oily waste uses microorganisms, fertilizers, oxidants and different additives in order to reduce the total hydrocarbons content. Bioremediation is a relatively slow process, which requires large land area, and frequent tests and analyses to achieve desired results, i.e. transformation

of oily waste into useful product, harmless to the environment. The success of bioremediation process depends on various parameters such as: water saturation, oxygen concentration, soil temperature, and the soil ability to biodegradation of individual waste components.

The paper shows the examples and results of the ex-situ application of bioremediation method treating oily waste and online (in-situ) bioremediation of spent drilling mud.

1. Uvod

Nafta i plin glavni su izvor energije za industriju i svakodnevni život. Međutim, naftna industrija suočava se sa zagađenjem okoliša, koje nastaje uslijed pojave izvanrednih događaja istjecanja ugljikovodika tijekom istraživanja, eksploatacije, prerade, transporta i skladištenja nafte i naftnih derivata. S ciljem smanjenja zagađenja uočena je potreba za iznalaženjem rješenja za kontrolu i smanjenje sadržaja ugljikovodika u kontaminiranom tlu i vodi. Održivo upravljanje ovim industrijskim lancem zahtijeva jasnu viziju zaštite zdravlja, sigurnosti i okoliša, koja u konačnici dovodi do sprječavanja nastanka onečišćenja ili ublažavanja njegovih posljedica (Mansour, 2015).

Ciljevi gospodarenja otpadom u okviru djelatnosti istraživanja i proizvodnje nafte i plina su:

- izbjegavanje i smanjenje nastanka otpada;
- smanjivanje opasnih svojstava otpada primjenom odgovarajućih metoda zbrinjavanja opasnih tvari sadržanih u otpadu namijenjenom uporabi;
- uporaba otpada recikliranjem, ponovnom uporabom i/ili uporabom otpada u energetske svrhe;
- zbrinjavanje otpada na propisan način i
- sanacija otpadom onečišćenog okoliša.

Iako su u prošlosti, u svrhu sanacije tla onečišćenog ugljikovodicima, korištene različite fizikalne, kemijske i termičke metode, njihova mala učinkovitost i visoki troškovi rezultirali su potrebom korištenja jeftinijih i ekološki prihvatljivijih metoda. Upotrebom mješovite kulture mikroorganizama, ugljikovodični spojevi transformiraju se u manje opasne produkte (naftenske kiseline, alkohole, fenole, hidroperoksidi, karbonile (aldehidi i ketoni) i dr.), da bi u konačnici nastali ugljikovog dioksid i voda, zbog čega je danas bioremedijacija u svijetu prepoznata kao glavna metoda u sanaciji tla onečišćenog ugljikovodicima (Ugrinov & Stojanov, 2010; Bertović, 2017).

2. Zakonska regulativa iz područja gospodarenja otpadom

Europska unija regulirala je gospodarenje otpadom strogom zakonskom regulativom kako bi se postigao visoki stupanj zaštite stanovništva, prirode i okoliša. Direktive EU-a (Direktiva 2008/98/EZ o otpadu, Direktiva 1999/31/EZ o odlaganju otpada, kao i cijeli niz direktiva iz područja posebnih kategorija otpada) prenesene su u našu praksu Zakonom o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13, 73/17 i 14/19). Navedeni Zakon i pripadajući podzakonski akti predstavljaju primarni zakonodavni okvir u RH iz područja gospodarenja otpadom. Zakon o održivom gospodarenju otpadom regulira cijeli niz aktivnosti; između ostalog definira sustav gospodarenja otpadom, uključujući red prvenstva gospodarenja otpadom, načela, ciljeve i način gospodarenja otpadom, strateške i programske dokumente, nadležnosti i obveze i dr. Strategija gospodarenja otpadom u RH usvojena je davne 2005. godine, a kao provedbeni dokument izrađen je Plan gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2017. – 2022.

Prema zakonskoj regulativi RH gospodarenje otpadom potrebno je provoditi prema sljedećim načelima:

- **načelo onečišćivač plaća** – proizvođač otpada, prethodni posjednik otpada, odnosno posjednik otpada financijski je odgovoran za provedbu sanacijskih mjera zbog štete prouzročene otpadom;
- **načelo blizine** – obrada otpada mora se obavljati u najbližoj odgovarajućoj lokaciji (građevini ili uređaju) s obzirom na mjesto nastanka otpada;
- **načelo samodostatnosti** – gospodarenje otpadom mora se obavljati na samodostatan način, uz omogućavanje ostvarivanja propisanih ciljeva gospodarenja otpadom;
- **načelo sljedivosti** – utvrđivanje porijekla otpada s obzirom na proizvod, ambalažu i proizvođača tog proizvoda kao i posjed tog otpada uključujući i obradu.

S ciljem sprječavanja nastanka otpada te primjene propisa i politike gospodarenja otpadom potrebno je primijeniti red prvenstva gospodarenja otpadom, sukladno prikazu na slici 1. Posjednik otpada dužan je osigurati kategorizaciju otpada prema Katalogu otpada, koji predstavlja sastavni dio Pravilnika o katalogu otpada (NN 90/15). Katalog otpada razlikuje 20 grupa koje su, uglavnom, definirane prema djelatnostima nastanka otpada (pojedine grupe povezane

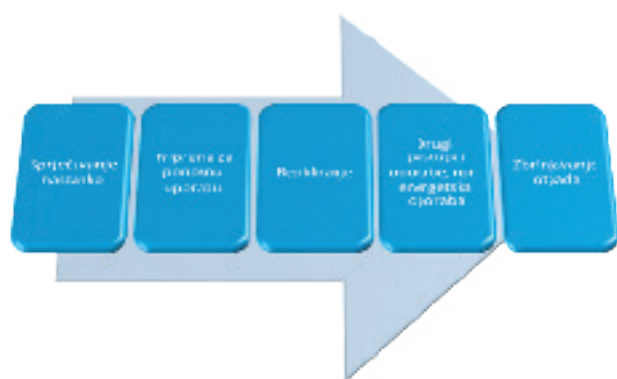
su materijalima ili procesima). Svaka pojedina vrsta otpada označena je šesteroznamenkastim ključnim brojem. Točno određivanje vrste otpada vrlo je važno radi omogućavanja primjerenog načina gospodarenja tim otpadom, odnosno pronalaznja ovlaštenog sakupljača ili oporabitelja. Gospodarenje otpadom može obavljati samo pravna i fizička osoba koja je ishodila odgovarajuću dozvolu za djelatnost sakupljanja otpada i interventnog sakupljanja otpada te djelatnost oporabe, zbrinjavanja ili druge obrade otpada.

Svojstva kao što su eksplozivnost, svojstvo oksidiranja, zapaljivost, nadražljivost, štetnost za organizam, otrovnost, kancerogenost, svojstvo nagrizanja, infektivnost, teratogenost (toksičnost za reprodukciju), mutagenost, svojstvo otpuštanja otrovnih plinova ili ekotoksičnost definiraju opasni otpad. S obzirom da zauljeni otpad posjeduje jedno ili više prethodno spomenutih opasnih svojstava, spada u kategoriju opasnog otpada.

Ukoliko ne postoji mogućnost oporabe, odnosno iskorištavanja korisnih svojstava otpada, otpad je moguće zbrinuti nekim od predviđenih postupaka: kemijsko-fizikalni (neutralizacija, taloženje, ekstrakcija, redukcija, oksidacija, filtracija, centrifugiranje itd.), biološki (areobna i anaerobna razgradnja), termički (spaljivanje, piroliza, žarenje, taljenje i dr.), kondicioniranje (ovlaživanje, odvodnjavanje, otprašivanje, pakiranje i dr.), odlaganje (bez prethodne obrade moguće je odlaganje isključivo inertni otpad). Postupci zbrinjavanja otpada (*engl. Disposal – D*) razvrstani su u 15 kategorija (D1 – D15), s time da je bioremedijacija svrstana u kategoriju D2 (*obrada otpada u ili na tlu – npr. biološka razgradnja tekućeg i muljevitog otpada na tlu*).

3. Bioremedijacija

Bioremedijacija je ekonomski i ekološki prihvatljiva metoda kontrolirane obrade otpada kojom se razina zagađivača u tlu i/ili otpadu smanjuje na prihvatljivu



Slika 1. Red prvenstva gospodarenja otpadom

razinu. Za biološku razgradnju otpada onečišćenog ugljikovodicima koriste se mikroorganizmi (bakterije i gljivice), koji razgrađuju ugljikovodike u neštetne proizvode, ugljikov dioksid, vodu i biomasu (stanična masa). Za uspješan rast mikroorganizama potrebni su kisik, voda, nutrijenti i ugljik (npr. ugljik iz sirove nafte) (Gaurina-Međimurec, 2005). Bioremedijacija ne utječe na anorganske zagađivače, kao što je sol u s naftom pridobivenoj, slojnoj vodi. Proces može uključivati miješanje tla onečišćenog naftom s čistim tlom (ponekad s dodatkom gnojiva) i održavanje potrebne razine kisika u mješavini (postiže se miješanjem smjese). Budući da je bioremedijacija vremenski zahtjevana (potrebni su tjedni ili mjeseci), u svrhu sprječavanja migracije zagađivača, potrebno je provoditi kontrolu otjecanja oborinskih voda (Louisiana Environmental Results Program, 2012).

Bioremedijacija se ponekad koristi i kao metoda preodrade otpada kojom se smanjuju ukupne razine zagađenja ugljikovodicima prije konačnog odlaganja u okoliš.

Prednosti ove metode su: metoda je relativno neopasna za okoliš i stvara malo emisija, otpad se pretvara u proizvod, ne postoji potreba za transportom otpada (ili je riječ o minimalnim zahtjevima), ne postoje buduće obaveze za kompaniju. Kao nedostaci metode ističu se sljedeći: potrebne su velike površine zemljišta, proces razgradnje je relativno spor (ponekad su potrebni mjeseci i godine za postizanje željenog rezultata), potrebne su analize, testovi i demonstriranje uspješnosti postupka, a primjenu metode mogu ograničiti visoke koncentracije topivih soli ili metala u otpadu (Gaurina-Međimurec, 2005).

U procesu bioremedijacije mogu se koristiti mikroorganizmi, nutrijenti i drugi aditivi u cilju razgradnje ugljikovodicima onečišćenog tla ili zauljenog otpada.

3.1. Mikroorganizmi

Upotreba mikroorganizama kao biodegradacijskih agensa je u stalnom porastu zbog njihove bioraznosti i velikog kataboličkog potencijala. Katabolizam podrazumijeva skup biokemijskih reakcija u kojima se složeni kemijski spojevi razgrađuju u jednostavnije, i pri tom u većini slučajeva oslobađaju kemijsku energiju, a u određenoj mjeri i toplinsku energiju. Degradacijske sposobnosti mikroorganizama su uslovljene kataboličkim genima i enzimima. Osim toga, mikroorganizmi posjeduju različite mehanizme za adaptaciju na hidrofobne supstrate, kao što su: modifikacija stanične membrane, proizvodnja površinski aktivnih supstanci

ili upotreba efluks pumpi za smanjenje koncentracije toksičnih komponenti. Dominantni rodovi mikroorganizama koji razgrađuju ugljikovodike su (Beškosi, 2012):

- **bakterije** (*Nocardia*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Arthrobacter*, *Corynebacterium*, *Achromobacter*, *Rhodococcus*, *Alcaligenes*, *Mycobacterium* i *Bacillus*);
- **kvasci** (*Rhodotorulla*, *Candida*, *Sporobolomyces* i *Aureobasidium*);
- **pljesni** (*Fusarium*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Penicillium*, *Trichoderma* i *Phanerochaete*).

Pojedini mikroorganizmi imaju sposobnost razgradnje samo određenog broja komponenti nafte, dok miješane kulture, kao što su mikrobne zajednice prisutne u zemljištu, omogućavaju veći stupanj degradacije. Neke od komponenti se mogu razložiti samo kometabolički, tj. zajedničkim djelovanjem više mikroorganizama. Osim mikroorganizama koji primarno razlažu naftu, u zemlji su prisutni i mikroorganizmi koji kao hranu koriste komponente nastale primarnom razgradnjom. Uklanjanjem degradacijskih proizvoda stimulira se dalja razgradnja nafte (Beškosi, 2012).

Mnogi biološki procesi osjetljivi su na promjene pH vrijednosti i najučinkovitiji su u gotovo neutralnim uvjetima. Mikroorganizmi mogu trošiti staničnu energiju kako bi održali homeostazu ili se citoplazmatski uvjeti mogu promijeniti kao odgovor na vanjske promjene pH vrijednosti (www.en.wikipedia.org).

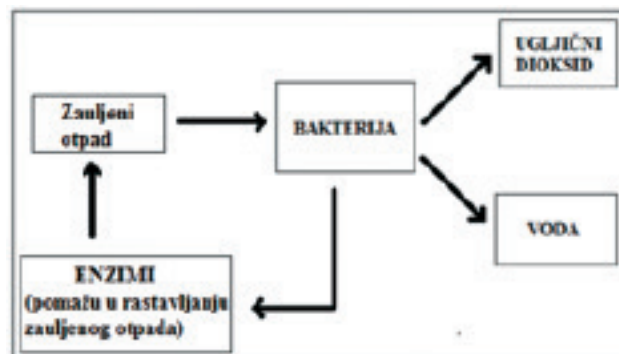
Procesom bioremedijacije zauljeni otpad se obrađuje dodatkom bakterija koje razgrađuju otpad u ugljikov dioksid i vodu, djelovanjem enzima, kao što je prikazano na slici 2.

3.2. Nutrijenti

Za biostimulaciju razgradnje ugljikovodika, otpadu se dodaju hranjive tvari (nutrijenti), kao što su dušik, fosfor, kisik i ugljik, kako bi okoliš bio što prikladniji za bioremedijaciju.

4. Primjena postupka bioremedijacije u praksi

Obradu otpada onečišćenog ugljikovodicima procesom bioremedijacije provode mnoge kompanije, kao npr. CEPESA, TEPI, Chevron i dr. (Molano, 2018; Rusjanto et al., 2012; Effendi, 2017). Studije i laboratorijska ispitivanja na temu ove biološke metode obrade



Slika 2. Shematski prikaz pojednostavljenog procesa bioremedijacije (www.jdbioremed.wixsite.com)

otpada provodili su mnogi instituti i Sveučilišta, poput Sveučilišta u Tulu, SGS laboratorija u Temi i Instituta za istraživanje tla u Gani (Walker, 2016; Osei-Tweumasi et al., 2016). Prilikom provedenih istraživanja korišteni su mikroorganizmi, gnojivo, oksidanti te različiti aditivi u cilju smanjenja ukupnih naftnih ugljikovodika (Total Petroleum Hydrocarbons, TPH) i omogućavanja ponovne uporabe obrađenog otpada. U tablici 1. prikazani su primjeri obrade otpada bioremedijacijom te korišteni nutrijenti i aditivi.

Prema dostupnim podacima, za obradu otpada u Republici Hrvatskoj ovlašteni su: AEKS d.o.o., STSI d.o.o. i Komunalije Hrgovčić d.o.o.

AEKS d.o.o. koristi mobilno postrojenje MPO AEKS za obradu raznih vrsta zauljenih otpada kao što su otpad iz spremnika naftnih derivata, otpad od čišćenja procesne opreme u raznim industrijskim postrojenjima, otpad iz separatora ulje/voda, otpad od sanacija onečišćenja okoliša, otpad iz jama za otpadne fluide na proizvodnim naftnim poljima, otpad iz spremnika sirove nafte na proizvodnim naftnim poljima, različiti talozi, muljevi i sl. otpad iz rafinerijske i petrokemijske industrije, tzv. rafinerijski ostaci. AEKS d.o.o. koristi bioremedijaciju za obradu zagađena tla nastala na područjima naftnih bušotina i postrojenja (www.aeks.hr).

STSI d.o.o. vodeća je tvrtka za održavanje, inženjering i izvođenje investicijskih projekata u Republici Hrvatskoj, nastala integriranjem tehnologija i resursa. U sklopu svojih djelatnosti STSI d.o.o. se bavi i bioremedijacijom tla te na lokaciji u Gornjoj Gračenici (Grad Popovača) od 2014. godine provodi proces bioremedijacije tla u skladu s pravovaljanim dozvolama (www.stsi.hr).

Kompanija **Komunalije Hrgovčić d.o.o.** specijaliziranim uređajima i strojevima za obradu pojedinih vrsta otpada obrađuje zagađeni materijal. Metode obrađivanja kojom se koristi za obradu otpada su:

solidifikacija/stabiliziranje/cementiranje, bioremedijacija i sterilizacija (www.komunalije.org).

4.1. Primjer procesa bioremedijacije naftnog mulja na polju Caracara u Kolumbiji

Postupak obrade naftnog mulja (engl. *oily sludge*) na eksploatacijskom polju Caracara, lokaciji Jaguar T5-T6, prikazan je po fazama (A do I) na slici 3., a shematski prikaz procesa obrade prikazan je na slici 4. (Molano, 2018). Postupak obrade započinje dodavanjem organskih ostataka iz restorana u naftni mulj i

njihovim miješanjem u homogenu smjesu koja se zatim odlaže se u ćeliju, veličine 3 m × 5 m, za fermentaciju mikroorganizama (A), u kojoj je koncentracija mikroorganizama (bakterija) povećana s oko 100 CFU/g na 10⁵ CFU/g (engl. *Colony-forming unit, CFU*). Slijedi dodavanje otpadne vode i aktivnog mulja (B) koji se koristi u obradi otpadnih voda. U smjesu s muljem (C) dodaje se 20 – 30 m³ bakterija tjedno (D), a svakih 15 dana obavlja se mehanička aeracija zračnim kompresorom i dodavanje gnojiva (E). Smjesa se zatim rasprostire na površinu veličine 50 m × 70 m, uz nastavak dodavanja

Tablica 1: Primjeri obrade otpada bioremedijacijom te korišteni nutrijenti i aditivi

Izvor	Izvođač	Polje/Lokacija	Vrsta otpada	Korišteni nutrijenti	Trajanje	Cilj obrade	Uvjeti ispitivanja
Molano (2018.)	–	Caracara/ Kolumbija	Tlo onečišćeno ugljikovodicima	Mikroorganizmi; gnojivo, P, K; otpadne vode; ostatak iz bioćelija	4–5 mj.	Uklanjanje TPH, masti i ulja te ponovna uporaba	Smjesa je homogenizirana i aerizirana svakih 15 dana
Walker et al. (2016)	University of Tulsa, Oklahoma and Sublette Consulting Inc.	Harmattan East, Alberta, Kanada	Mješavina krhotine i tlo	Gnojivo	15 d.	Poboljšanje rasta biljaka; analizirne krhotina na električnu vodljivost	Svaki dan je dodano gnojivo i održavana vlažnost; smjesa je ručno miješana.
Osei-Tweumasi et al. (2016)	SGS laboratory in Tema, Gana and Gana Soil Research Institut	Gana	Isplaka onečišćena ugljikovodicima	Nutrijenti; sredstva za povećanje volumena	7 tj.	Smanjenje TPH ispod 1% nakon 7 tjedana	Aerizirano radi dodavanja kisika; dodavanje 10 l svaki drugi dan nakon 10 dana
Nahmad et al. (2014)	–	Blok 47 Adam, Oman	Sintetička isplaka	Dodatak velikih količina vode i surfaktanta	22 tj.	Smanjenje TPH ispod 1% W/W	Kontroliranje sadržaja vlage, temperature, koncentracije kisika, pH, fosfata, dušika i dr.
Effendi (2017)	ITB; Chevron	Mina u Sumatri, Indonezija	Tlo onečišćeno ugljikovodicima	Oksidanti; TSP; Urea; Surfaktanti (Tergitol NP-10, Tween 80)	2–6 mj.	Smanjenje TPH ispod 1%	
Al Mujaini et al. (2018)	–	Lokalno naftno polje, Oman	Tlo onečišćeno ugljikovodicima	Bakterije: <i>Pseudomonas mendocina</i> I, <i>Pseudomonas mendocina</i> II, <i>Pseudomonas putilla</i> i <i>Brevibacillus agri</i>	–	Uklanjanje ugljikovodika iz vode i tla	Praćena je vlažnost smjese. Smjesa miješana dva puta tjedno.
Rusjanto et al. (2012)	TEPI	Senipah (IPOC) Indonezija	Krhotine i tlo onečišćeno ugljikovodicima	Mikroorganizmi; gnojivo i izolirane bakterije (<i>Azotobacter</i> sp)	< 1 mj.	Smanjenje cijene po jedinici volumena naftnog otpada i postizanje vrijednosti i TPH ispod 10000 mg/kg unutar mjesec dana	Smjesa miješana radi osiguravanja kisika

bakterija i miješanje bagerom (F). U konačnici se rasprostrta smjesa skuplja na hrpu visine 2 m i duljine 20 m i pokriva plastičnom folijom (G). Nakon završetka procesa obrađeno tlo se ponovno koristi (H, I i J).

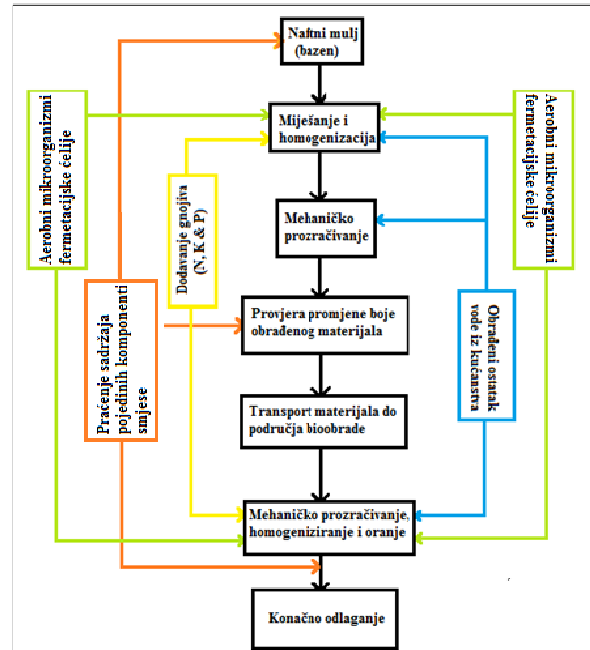
U tablici 2. prikazani su podaci o obradi naftnog mulja procesom bioremedijacije na polju Caracara u periodu od 2012. do 2018. godine. Kao što se može vidjeti iz tablice 2., u navedenom periodu je obrađeno otprilike 12.000 m³ naftnog mulja. Dodatkom uree, N, P, K i mikroorganizama smanjena je početna koncentracija masti i ulja, koja je varirala po svakoj na obradu zaprimljenoj količini otpada u raspon od 7,9% do čak 44%, na konačnu vrijednost od 0,9% do 1,3%. Dodavana količina gnojiva je ovisila o gustoći naftnog mulja. Obrada procesom bioremedijacije zahtijeva vremenski period od četiri do pet mjeseci, s time da je mogućnost primjene ograničena na sušno razdoblje u godini (Molano, 2018).

4.2. Primjer procesa bioremedijacije otpada iz procesa bušenja na lokaciji bušotine u Indoneziji

Lesto & Kusumo (2015) su u svom radu „Online Bioremediation of Wastesolid and Wastewater at Drilling Waste Management“ prikazali postupak



Slika 3. Postupak obrade naftnog mulja po fazama na polju Caracara u Kolumbiji (Molano, 2018)



Slika 4. Shematski prikaz procesa bioremedijacije na polju Caracara (Molano, 2018)

bioremedijacije otpada iz procesa bušenja odnosno obrade otpadne isplake. Postupak obrade se odvija na lokaciji bušotine pa predstavlja „in-situ“ bioremedijaciju. Može se koristiti i na kopnu i na odobalnim bušaćim platformama. Osim toga, postupak se odvija istovremeno s procesom bušenja pa se naziva „online“ bioremedijacija. Bioremedijacija otpadne isplake provodi se tek nakon razdvajanja na tekuću – otpadna voda (engl. *waste water*) i krutu fazu – uglavnom krhotine razrušenih stijena (engl. *waste solid*). Svaka faza se posebno obrađuje (slike 5. i 6.).

Cilj „online“ bioremedijacije otpadne isplake je da se do prihvatljive razine smanje: koncentracija ukupnih naftnih ugljikovodika (engl. *Total Petroleum Hydrocarbon, TPH*), koncentracija toksičnih teških metala (npr. živa, barij, olovo, kadmij, arsen, krom i dr) (engl. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP*), kemijska potrošnja kisika (engl. *Chemical Oxygen Demand, COD*) i koncentracija ukupno otopljene tvari u vodi (engl. *Total Dissolved Solids, TDS*). „Online“ bioremedijacija se primjenjuje kao dopuna postojećem načinu postupanja s otpadom na lokaciji bušotine i zahtjeva dopunu postojećeg površinskog sustava za obradu isplake (pozicije A, B, C i D na slici 5.). Povratni tok isplake iz bušotine preljeva se preko vibracijskih sita na kojima se iz isplake izdvajaju krhotine stijena (kruta faza) čije su dimenzije veće od veličine otvora vibracijskih sita, a tekuća faza isplake se nakon vibracijskog sita usmjerava kroz slijedeće uređaje kojima se iz nje

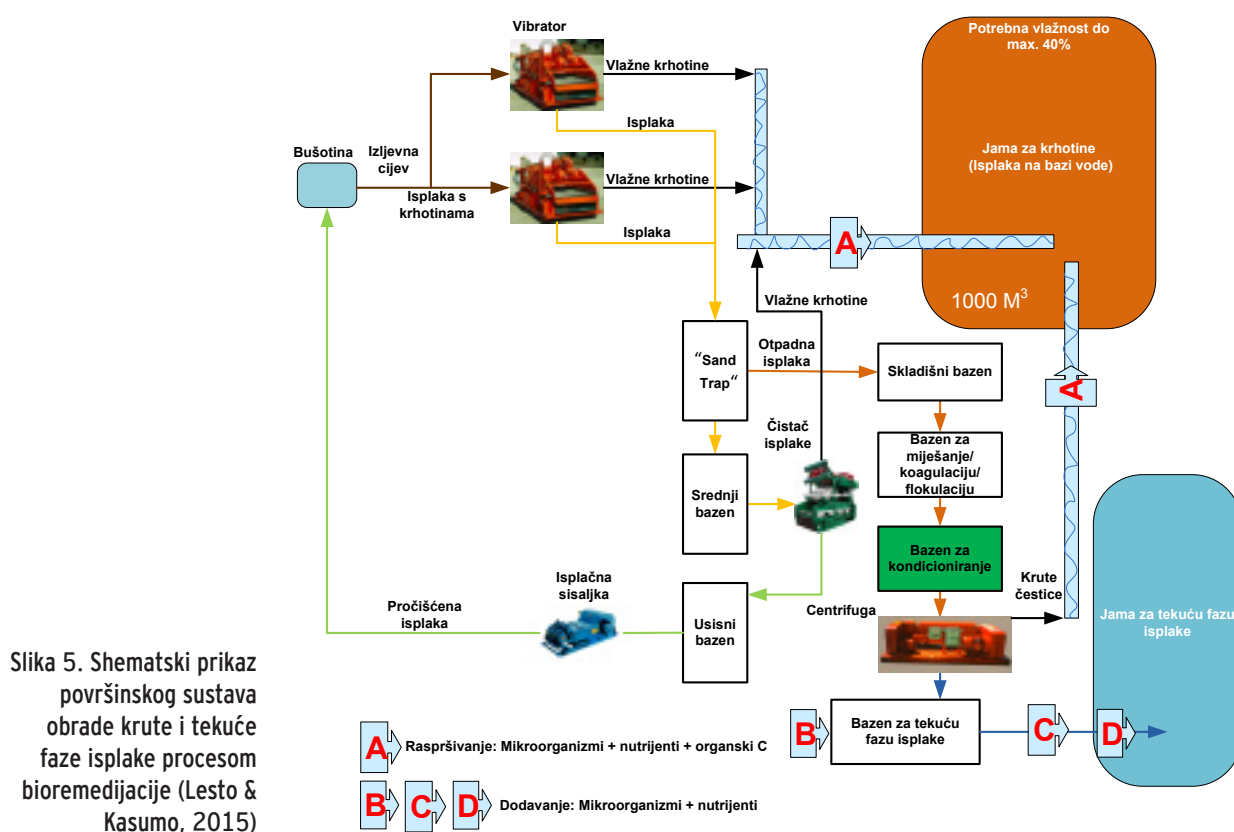
Tablica 2: Obradena količina zagađenog tla između 2012. i 2018. godine (Molano, 2018)

Godina	Volumen	Početna konc. masti i ulja	Urea (N)	Nutrijent Triple 15 (N, P, K)	Koncentracija mikroorganizama	Konačna konc. masti i ulja
	m ³	%	broj vreća od 50 kg		CFU/g	%
2012.	3600	20,6	179	110	2,3 x 10 ⁵	1,3
2013.	2421	23,8	136	83	1,6 x 10 ⁶	1,1
2014.	1125	19,8	53	32	3,1 x 10 ⁶	0,9
2015.	1200	7,9	22	14	2,3 x 10 ⁷	1,1
2016.	1075	11,7	30	18	8,0 x 10 ⁵	0,9
2017.	1047	44,0	109	67	2,0 x 10 ⁵	1,2
2018.	1699	20,2	81	50	2,0 x 10 ⁵	1,2

uklanjaju krhotine manjih dimenzija (odvajači pijeska, odvajači silta, čistači isplake i prema potrebi centrifuge). Izdvojene krhotine transportira se pužnim transporterom (engl. *conveyer*) i tretira posebno pripremljenom HPMS otopinom različitih mikroorganizama (engl. *High Profile Microbe Solution*) (slika 5., pozicija A) te nakon toga odlažu u jamu za krhotine (engl. *cutting pit*) (slika 5.) ili u vreće za kruti otpad (engl. *sand bag*), kao što je prikazano na slikama 6. i 7. Sastav HPMS otopine se određuje u laboratoriju, s time da se doza i koncentracija

mikroorganizama i nutrijenata prilagođava ovisno o sastavu krute faze i zagađivačima koje treba razgraditi. U „Online“ bioremedijaciji koriste se isključivo mikroorganizmi koji nisu patogeni, a koji se mogu prilagoditi terenskim uvjetima.

Izdvojena tekuća faza otpadne isplake iz „sand trap-a“ u konačnici završava u bazenu za tekuću fazu isplake (engl. *waste water storage tank*) te joj se dodaju mikroorganizmi i nutrijenti za pospješivanje bioremedijacije (pozicije B, C i D na slici 5.), a doza





Slika 6. Tehnološki tijek krutog otpada od izdvajanja iz isplake do odlaganja u jamu za krhotine ili u vreće (Lesto & Kasumo, 2015)

i koncentracija ovise o njenom sastavu. Iz bazena se tekuća faza kroz cijev, u kojoj već počinje bioremedijacija, odvodi u jamu za tekuću fazu isplake (engl. *waste water pond*) ili u kontejnere gdje se nastavlja proces bioremedijacije. Na slici 8. prikazan je izgled jame za odlaganje tekuće faze isplake tijekom „online“ bioremedijacije.

Proces „online“ bioremedijacije traje oko 60 dana, a sastav HPMS otopine različitih mikroorganizama treba prilagoditi tipu isplake, pogotovo ako se tijekom procesa bušenja isplaka na bazi vode zamjeni uljnom ili sintetičkom isplakom (Lesto & Kasumo, 2015). Isto

vrijedi i ako uvjeti na lokaciji (npr. pH, tlak, temperatura, vlažnost i dr.) nisu pogodni za optimalno djelovanje mikroorganizama.

5. Zaključak

Bioremedijacija je ekološki prihvatljiva metoda obrade opasnog otpada koji nastaje u procesima bušenja i eksploatacije ugljikovodika. U procesu bioremedijacije koriste se mikroorganizmi, nutrijenti, bakterije i drugi aditivi koji reagiraju s opasnim otpadom te ga razgrađuju u neopasne komponente. Može se primjeniti za obradu naftnih muljeva iz spremnika za naftu, obradu i čišćenje tla onečišćenog ugljikovodicima tijekom akcidentnih situacija te obradu otpadne isplake iz procesa bušenja. Metoda je relativno neopasna za okoliš i stvara malo emisija, može se koristiti „in situ“ i „ex situ“ te omogućuje obradu većih količina zagađenog materijala i njegovo pretvaranje u proizvod te korištenje u neke druge svrhe. Za uspješnost procesa bioremedijacije neophodno je kontinuirano praćenje i podešavanje niza parametara (vlažnost, koncentracija kisika, temperatura, izbor i koncentracija mikroorganizama i nutrijenata, koncentracija topivih soli ili metala u otpadu i drugo), što zahtijeva obučeno terensko i laboratorijsko osoblje. Uz navedeno, proces razgradnje je relativno spor pa mogu biti potrebni mjeseci i godine za postizanje željenog rezultata.



Slika 7. Odlaganje obrađenog krutog otpada u vreće u kojima se nastavlja bioremedijacija (Lesto & Kasumo, 2015)



Slika 8: Prikaz jame s tekućom fazom isplake od početne (lijevo) do završne faze (desno) „online“ bioremedijacije (Lesto & Kasumo, 2015)

Literatura

1. AL MUJAINI, M., JOSHI, S. J., SIVAKUMAR, N. & AL-BAHRY, S. N.: Potential Application of Crude Oil Degradation Bacteria in Oil Spill and Waste Management. SPE-190564-MS, SPE International Conference on Health, Safety, Security, Environment, and Social Responsibility Conference and Exhibition, Abu Dhabi, UAE, 16-18 April 2018, 1–16.
2. BEŠKOSKI, V. P., GOJGIĆ-CVIJOVIĆ, G. Đ., MILIĆ, J. S., ILIĆ, M. V., MILETIĆ, S. B., JOVANČIĆEVIĆ, B. S. & VRVIĆ, M. M.: Bioremedijacija zemljišta kontaminiranog naftom i naftnim derivatima: mikroorganizmi, putanje razgradnje, tehnologije. Hem. Ind., 2012, 66 (2) 275 – 289. DOI: 10.2298/HEMIND110824084B
3. BERTOVIĆ, B. Bioremedijacija zemlje onečišćene naftnim ugljikovodicima. Goriva i maziva, 2017, 55, 4, 295 – 305.
4. EFFENDI, A. J., KAMATH, R., MCMILLEN, S., SIHOTA, N., ZUO, E., SRA, K., KONG, D., WILSONO, T., & SYAKIR J. Strategies for Enhancing Bioremediation for Hydrocarbon-Impacted Soils. SPE-185196-MS, SPE Asia Pacific Health, Safety, Security, Environment and Social Responsibility Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 4–6 April 2017, 1–11.
5. GAURINA-MEĐIMUREC, N. Postupanje s otpadom u naftnoj industriji, Studija, Rudarsko-geološko naftni fakultet, Zagreb, 2005., 175 p.
6. LESTO, A. & KUSUMO, P.: Online Bioremediation of Wastesolid and Wastewater at drilling Waste Management. SPE-176300-MS, SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Nusa Dua, Bali, Indonesia, 20-22 October 2015, 1–12.
7. LOUISINANA ENVIRONMETAL RESULTS PROGRAM: Field Guide to Environmental Compliance for Oil and Gas Exploration and Production Operations, 2012, 67 p.
8. MANSOUR, D., DJENANE, D., NASRALLAH, N., ZOUAD, H. & BOUTRIF, A.: Biodegradation of Hydrocarbons: Clean Promising Depollution Technology for a Sustainable Management of Environment in Oil & Gas Industry. 12th Offshore Mediterranean Conference and Exhibition, Ravenna, Italy, 25 – 27 March 2015, 1-9.
9. MOLANO, J.: Use of Exogenous Bacteria to Improve the Bioremediation Process in the Caracara Field Colombia, SPE-193267-MS, Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, 12-15 November 2018, 1–18.
10. NAHMAD, D., LEPE, A., RASHEED, R., SAJID, S., AL SABAHI, J., ELDER, R. & ALLEN, M.: Treatment of Contaminated Synthetic Base Muds (SBM) Drilling Waste in Block 47 Oman. SPE-171764-MS, Presentation at the Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference held in Abu Dhabi, UAE, 10-13 November 2014, 1–18.
11. OSEI-TWUMASI, D., FEI-BAFFOE, B., DARKWAH, L., KWAME, F., BOATENG, D. A., JOHNSON, W. B. & ENNIN, K.: Pilot Plant Bioremediation of Hydrocarbon Contaminated Drill Mud – Case Study in Ghana. SPE-183592-MS, SPE African Health, Safety, Security, Environment, and Social Responsibility Conference and Exhibition held in Accra, Ghana, 4–6 October 2016, 1–8.
12. RUSJANTO, J., ASMAREDWI, G., SAFITRI, D. & JATNIKA, A.: IPTC 15316, Presentation at the International Petroleum Technology Conference, Bangkok, Thailand, 7–9 February 2012, 1–12.
13. UGRINOV, D. & STOJANOV, A.: Bioremedijacija u tretmanu zagađenog zemljišta. Zaštita matrijala, 2010, 51, 4.
14. WALKER, J., MILLER, J. J., BURROWS, K., MANDER, T. & HOVAN, J.: Nonaqueous, Salt-Free Drilling Fluid Delivers Excellent Drilling Performance with a smaller Environment Footprint. SPE-178804-MS, IADC/SPE Drilling Conference and Exhibition, Fort Worth, Texas, USA, 1–3 March 2016, 1–6.

Zakonska regulativa

1. Direktiva 2008/98/EZ Europskoga parlamenta i Vijeća o otpadu i ukidanju određenih direktiva (SL L 312, 22. 11. 2008.)
2. Direktiva Vijeća 1999/31/EZ o odlaganju otpada (SL L 182, 16. 7. 1999.)
3. Direktiva 2018/851/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća o izmjeni Direktive 2008/98/EZ o otpadu (SL L 150, 14. 6. 2018.)
4. Zakon o održivom gospodarenju otpadom, Narodne novine br. 94/2013; 73/2017 i 14/2019.
5. Pravilnik o katalogu otpada, Narodne novine br. 90/2015.

Internetske stranice

1. <https://www.aeks.hr/djelatnosti/gospodarenje-otpadom> (pristupljeno 22. 4. 2019.)
2. <http://www.stsi.hr/default.aspx?id=13939> (pristupljeno 22. 4. 2019.)
3. <https://www.komunalije.org/usluge/?usluga=obrada-otpada> (pristupljeno 22. 4. 2019.)
4. <https://en.wikipedia.org/wiki/Bioremediation> (pristupljeno 1. 4. 2019.)
5. <https://jdbioremed.wixsite.com/bioremediation/background> (pristupljeno 22. 4. 2019.)