



## METÓDY A TECHNICKÉ PROSTRIEDKY POUŽÍVANÉ PRI ODSTRAŇOVANÍ ROPNÉHO ZNEČISTENIA

Ján Pinka<sup>1</sup>

Methods and technical equipment used for the disposal of oil pollution

*Abstract: The article deals with methods and technical equipment used to reduce oil soil and water pollution. Oil and petroleum products are the environmental burden arising from the extraction and transport of oil and natural gas. The described methods and technical devices in the article approach the professional reader how to use them in the petroleum industry as well as in practice in the removal of pollution from soil and mainly from water.*

*Keywords: extraction, transport of oil and natural gas, removal of pollution, soil, water*

### Úvod

Akékoľvek znečistenie (znečisťovanie) je zásah človeka, či už priamo alebo nepriamo, zavedením látok alebo energie do prostredia, ktoré majú nepriaznivé alebo škodlivé účinky, na životné prostredie, ako je napr. poškodzovanie biologických zdrojov, ohrozenie ľudského zdravia, obmedzovanie riečnych a morských činností vrátane rybolovu, zhorenie kvality používanej vody (aj morskej) a redukcia komfortu a životného prostredia. Voda ako univerzálné rozpúšťadlo na Zemi nielen transportuje živiny, ale odnaša aj splodiny z ľudských činností. Napriek tomu že je množstvo vody na Zemi nezmerateľné je väčšina z celkového objemu vody je (cez 97%) viazaná v oceánoch (odhadom asi 97,2 %). Aj sladkej vody nie je na Zemi málo. Problémom je viak jej výskyt a nerovnomerná distribúcia. Využívanie sladkej vody nie je dnes obmedzené na pitie, prípravu stravy a umývanie. Asi 70% všetkej vody sa využíva na zavlažovanie. Veľké objemy vody sú taktiež v priemysle. Medzi hlavné typy znečistenia vôd patri eutrofizácia. Jedná sa o znečistenie vôd živinami, látkami inak pre rast potrebnými, ktoré sú väčšinou splachované z poli. Pri vysokých koncentráciách narastá nadmerne vo vodách plankton. Ten spotrebúva kyslík na dýchanie a po odumretí je ďalej kyslík spotrebovaný k rozkladu odumretých tiel. Eutrofizované vody sú teda často aj bez kyslíku. Voda môže byť znečistená aj ďalšími látkami. Ide o ropné produkty, zlúčeniny ťažkých (toxicických) kovov, pesticidy z ošetrovania pôd a poľnohospodárskych plodin či znečistenie rádioaktívnymi látkami. Za znečistenie je považované aj miestne zvýšenie teploty (vypúšťanie chladiacej vody). Do morí je často ilegálne vyhadzovaná celá rada odpadov vrátane rádioaktívnych. Planéta Zem sa odlišuje od ostatných planét slnečnej sústavy tým, že je na nej voda kvapalnom skupenstve. Voda zabera až 2/3 zemského povrchu [1,2,3,4].

### Ropa a ropné látky

Najčastejšie znečistujúce látky pôdy, ale hlavne riek, morí a oceánov sú:

- ropné uhl'ovodíky,
- plasty,
- pesticidy,
- ťažké kovy,
- čistiarne odpadových vôd,
- rádioaktívne odpady,

<sup>1</sup> prof. Ing. Ján Pinka, CSc., Ústav zemských zdrojov, Fakulta BERG, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika, [jan.pinka@tuke.sk](mailto:jan.pinka@tuke.sk), tel.: 055/6023150

- odpadové vody z teplární.

Ropa je zložitá heterogénná zmes uhl'ovodíkov. N-alkány sú prítomné vo všetkých podieloch ropy. Z ďalších derivátov sú to cykloalkány, izoalkány, aromatické, kondenzované a polykondenzované uhl'ovodíky. V ropy sú prítomné aj sírne látky, sulfán, cyklické a acyklícké sulfidy, tiofény. Z dusíkatých derivátov sú prítomné pyridiny a chinolíny. V ropy sa tiež vyskytujú niektoré olejorozpustné kovové zlúčeniny. Pestré zloženie ropy spôsobuje jej značné potenciálne ovplyvnenie životného prostredia [1]. Olejový film na hladine povrchových vôd znížuje rýchlosť prestopu kyslíka z atmosféry, čo zhoršuje podmienky samočistenia vôd. Limitujúca koncentrácia ropy v pitnej vode je  $0,01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Medzi znečisťujúce látky riek, morí a oceánov patria hľavne:

- prírodné priesaky ropných ložísk pod morským dnom,
- vypúšťanie spotrebovaných olejov do mora (prevádzkové vypúšťanie z lodi, z ropných tankerov pri ich čistení a vypúšťanie z pozemných zdrojov),
- pripadné olejové škviry z havárii ropných tankerov,
- úniky ropy pri ťažbe ropy a zemného plynu.

Ropa a ropné látky sú produkty spracovania ropy a medzi ne patria: benzín, petrolej, motorová nafta, minerálne oleje, ktoré čoraz viac znečisťujú povrchové a podzemné vody [5]. Podľa pôvodu možno rozlišiť znečistenie z ťažby, prepravy a spracovania surovín, skladovania a spotreby ropných produktov. Ropa a ropné látky spôsobujú už vo veľmi malých množstvách také znečistenie vody, ktoré ju znemožňuje použiť na pitné účely. Už v koncentráciach asi  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  sa voda stáva znehodnotená. Nejde pritom o priame ohrozenie ľudského organizmu, pretože voda sa stáva nepoužívatelnou už pri oveľa nižších koncentráciach (zápach, resp. pachúť vody), než bola hranica toxicity. Ropa a ropné látky pri nadmernom množstve narišajú čistiarenské procesy. V povrchových vodách ničia pri vytvorení olejovej vrstvy na hladine biologický život. Stopy po znečistení ropnými látkami môžeme bežne pozorovať nielen v prístavoch, zálivoch či na otvorenom mori- napr. na trasách tankerov, ale bohužiaľ aj na niektorých turistických plážach. Najväčší objem ropného znečistenia viak nepochádza z havárií tankerov, ale z bežnej prevádzky lodí (z vypúšťania balastových vôd z tankerov). Len asi 10 % prípadá na znečistenie bez zavinenia človeka, tzn. priesaky, samovoľné úniky z naftonosných oblastí morského dna. Pri ropnom znečistení sa na hladine vytvára hustá tenká (asi 2 mm) vrstva z ropy a ťažkého oleja [5]. Ľahké oleje tvoria tzv. monomolekulárny film. Ropné látky znižujú a obmedzujú fotosyntézu. Najprv dochádza k vyprchaniu ľahkých uhl'ovodíkov, ropa stráca približne 25 % svojej hmotnosti, zostávajúca časť sa odbúraja aj fotochemicky, ale väčšina ropy sa postupne mení v ťažko odbúratelnú gélovitú hmotu, časť emulzie z ropných látok klesá ku dnu. Ešte asi po 3 mesiacoch majú plavajúce ropné látky asi 15 % pôvodného objemu. Okrem obmedzovania fotosyntézy pôsobia jednotlivé ropné frakcie toxicky na vodné organizmy - limitujú potravnú ponuku, schopnosť rozmožzovania, môžu pôsobiť karcinogénne alebo ovplyvniť genetiku.

#### Znečistenie vody ropou a ropnými látkami

Hydrosféra alebo vodstvo Zeme zahrňa všetku vodu sústredenú v oceánoch, moriach, riečach, jazerach, ľadovcoch, v stálej snehovej pokrývke, v horninach, v atmosfére, ale aj v živých organizmoch.

Vodné zdroje delime na :

- slané,
- sladké - povrchové - tečúce,
  - stojaté,
  - podpovrchové (podzemné).

Všetky rastliny a živé bylinky vrátane človeka pozostávajú z prevažnej časti z vody a sú od nej úplne závislé. Na Zemi je 1385 miliónov metrov kubických vody ( $\text{mil} \cdot \text{km}^3$ ). Z toho je 97,2 % slané vody v oceánoch, 2,5 % sladkej vody v ľadovcoch, 0,009 % vo sladkovodných jazerach, 0,0001 % vo vodných tokoch, 0,001 % v atmosfére, 0,0005 % v živých organizmoch (telo človeka obsahuje 60 % vody, rastliny až 90 %, v lučnej tráve je 79 % vody). Voda je teda neodmysliteľnou súčasťou života na Zemi. Vyznam vody pre človeka, ako aj pre všetky živé organizmy žijúce na Zemi je nenahraditeľný. Pre človeka a ostatné suchozemské rastliny a živočíchy je potrebná najmä sladká voda. Asi 97,2 % svetovej vody je ale voda slaná. Proces premeny slanej vody na sladkú je cyklický. Voda sa vyparuje z oceánov a morí pôsobením slnečného tepla. Soľ zostáva v mori. Odpárenú vodu odvyejte vietor nad pevninu, kde sa dostáva na zem v podobe dažďa a neskôr potom riekami odteká späť do oceánu. Toto nazývame kolobeh vody [5].

Pitná voda tak ako ju poznáme sa v prírode nevyskytuje, je filtrovaná a chemicky upravovaná. To viak ešte neznamená, že vodu "voľne" nachádzajúcu sa v prírode považujeme za znečistenú.

- Vodu považujeme za znečistenú vtedy, ak:
- je veľmi kyslá alebo zásaditá, preto má korozívne účinky,
  - obsahuje organické látky, hrubé suspenzie, zahniava a páchne a môže byť nositeľom infekcií,
  - obsahuje toxické látky, je mikrobiálne znečistená a vyžaduje dezinfekciu,
  - obsahuje také odpadky, ktoré z nej možno znova získať a vo výrobe využiť.

#### Odstraňovanie ropného znečistenia z vodnej hladiny

Odstraňovanie ropného znečistenia z vodnej hladiny sa najčastejšie realizuje týmto spôsobmi:

- Mechanický spôsob zábrany šírenia sa ropnej škvŕny pomocou plávajúcich (po-) normých stien (v angl. „boom“), sú to v podstate umelé zábrany tzv. priehradky umiestnené okolo unikajetej (vyliatej) ropy (obr. 1). Tieto priehradky vodu zhrňú, aby ju mohli následne „čerpadlá – odsávačky“, odsaf. Nejedná sa o sanáciu v klasickom slova zmysle, ale o budovanie tzv. izolačných bariér. Metoda patrí do skupiny činností označovaných ako „imobilizácia - znehýbnenie“ znečistenia. Kontaminant nie je v týchto prípadoch zneškodený, ale je mu znemožnené ďalšie šírenie sa do okolitého prostredia. Tým sú výrazne eliminované jeho negatívne vplyvy na okolie.
- Odsávačky: sú to v podstate vakuové stroje absorbujuče umelé laná, ktoré zhrňú a odsajú vyliatu ropu z vody (obr. 2 a obr. 3)). Existuje viacero typov odsávačiek ropy z vodnej hladiny (obr. 3).
- Chemické rozptyľovače (disperzia, tiež aj dispergácia alebo aj rozptylenie): použitie materiálu (disperzných činiel), ktorý rozloží ropu na jej chemické zložky (obr. 4). Toto pomôže rozptyliť ropu a spraviť ju menej škodlivú pre rastlivo, živočišstvo a podmorský svet. Disperzné činiidlá majú dve hlavné zložky: povrchovo aktívne činidlo a rozpísadlo. Molekuly povrchovo aktívnej látky sú tvorené oleofílné časti (s príťaživosťou k oleju) a hydrofílné časti (s príťaživosťou k vode). Disperzné činiidlá sa transportujú nad ropnú škvŕnu na vodnej hladine (napr. na mori) na rozhraní olej / voda, kde sa znižuje povrchové napätie a to tak, aby sa malé kvapôčky oleja dali odtrhnúť od hľavnej celistvej ropnej škvŕny. Disperzné činiidlá v podstate rozrušujú povrchové napätie medzi olejom a vodou, ktoré udržiava olejoviu (ropnú škvŕnu) na povrchu vodnej hladiny. Aj keď väčšie kvapky môžu naďalej stípať späť na povrch vodnej hladiny, najviac zostanú v suspenzii a po zriedení sa rozprália ma malé kvapôčky a stanú sa degradované pomocou prírodnenej vyskytujúcej baktérií vo vodných tokoch, jazerach, v mori, resp. v oceáne.
- Kontrolované pálenie ropy: ropa sa používa iba v tom prípade, ak ropa stále pláva na hladine vody (obr. 5).

Odsávačky, chemické rozptyľovače a pálenie ropy sú najčastejšie metódy čistenia olejových škvŕn z vodnej hladiny.



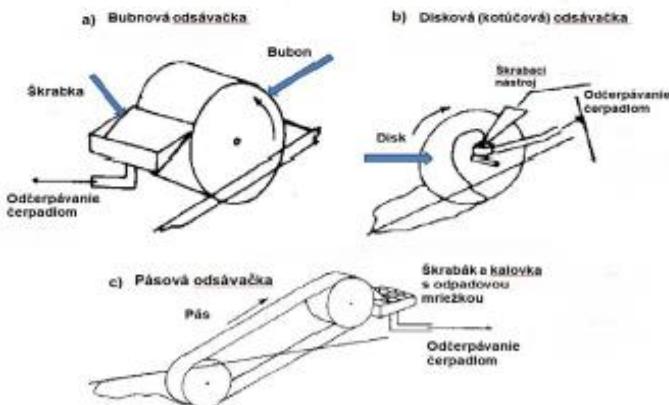
Obr. 1. Mechanický spôsob zábrany šírenia sa ropnej škvŕny na vodnej hladine pomocou plávajúcej (po-) normej steny [3].

Odstraňovanie ropnej škvŕny z vodnej hladiny je náročný proces a záleží od mnohých faktorov, napr. typu ropnej škvŕny, teploty vody (vplývajúcej na vyparovanie a biodegradáciu), type pobrežia a pod. Medzi metódy používané na odstraňovanie ropnej škvŕny z vodnej hladiny, ale aj z pôdy, patria tieto ďalšie spôsoby:

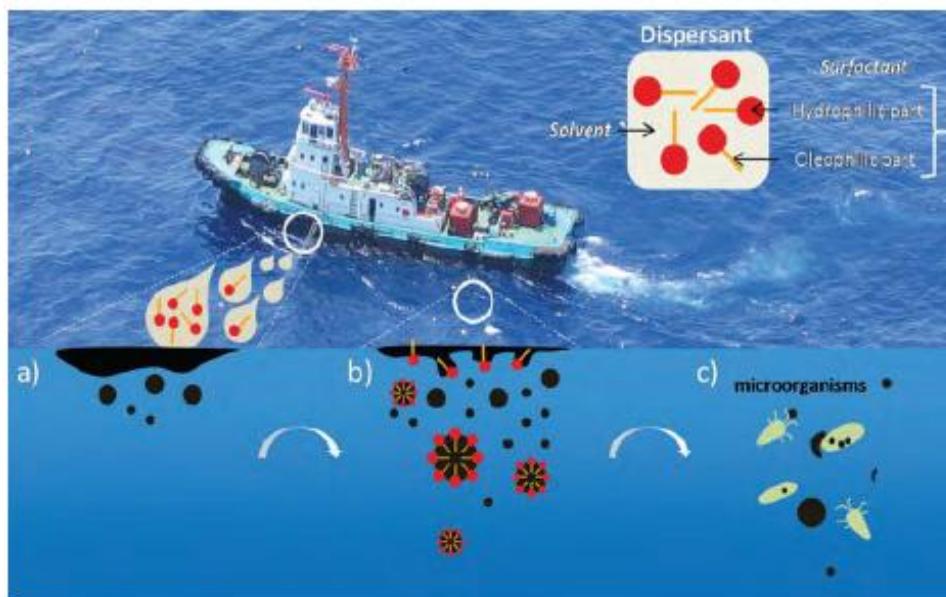
- Biodegradácia – použitím mikroorganizmov alebo biologických látok.
- Bioakcelerátori – hydrofóbne látky kumulujúce uhl'ovodíky. Ich pôsobením sa vytvorí hmota podobná gélu.
- Premena na pevnú látku – solidifikácia použitím hydrofóbnych polymérov, ktoré absorbuju i adsorbujú ropu.
- Kontrolované zapálenie ropnej škvŕny.
- Použitie detergentov.
- Bagrovanie, smykanie.
- Vysávanie (odsávanie) a následná centrifugácia.
- Iné metódy.



Obr. 2. Odsávačka (vákuový odsávací stroj) na odsávanie ropných škvŕn z vodnej hladiny od firmy Lamor [3].



Obr. 3. Niektoré typy odsávačiekropy z vodnej hladiny (a - bubnová, b - disková /kotúčová/ a c - pásová odsávačka) [3].



Obr. 4. Aplikácia chemických rozptyľovačov (dispersia, tiež aj dispergácia alebo aj rozptylenie) na elimináciu ropnej škvrny na vodnej hladine. Disperzné činidlá (dispersanti) sú zmesou rozpúšťadiel a povrchovo aktívnych látok [3].



Obr. 5. Kontrolované palenie ropy na vodnej hladine [3].

Pri znečistení voda, pôdy alebo zeminy ropnými látkami sa najčastejšie používajú aj ďalšie technické prostriedky, a to tzv. sorbenty, ktoré pohlcujú iba ropu, resp. ropné látky. Najčastejšie sú to: textilie, vlasové bomby, textilné hady, sorpčné vločky, práškový Vapex a pod (obr. 6). Sú to vlastne hydrofóbne sorbenty, ktoré sa vyznačujú veľkou sorpčnou schopnosťou na všetky organické uhl'ovodíky a nepohlcujú vodu. Neprijímajú vodu ani vodné roztoky. Táto vlastnosť ich predurčuje nielen na použitie na pevných plochách, ale aj na zber ropných látok a organických chemikálií z vodnej hladiny.



Obr. 6. Sorpčné technické prostriedky na pohlcovanie ropy a ropných látok z vody.

#### Záver

Odhaduje sa, že 1 tona ropy uniknutej do oceánu vytvorí na hladine nepriepustnú vrstvu tzv. ropnú škvru na ploche až  $10 \text{ km}^2$ . To má nesmierne škodlivé účinky na kvalitu vody a následne na flóru i faunu svetového oceánu. Mimoriadne znečistené bývajú najmä vodné toky tečúce veľkými mestami v dôsledku vysokej koncentrácie priemyselných podnikov. Samozrejme najväčšie nebezpečenstvo a to sa netýka len vody, je v tom že nečistoty ktoré sa do vody dostávajú nezostávajú len v nej ale kolujú v prostredí. Dostávajú sa do ovzdušia, pôdy, do rastlín, živočíchov, do potravín a samozrejme nevyhne sa im ani človek. Na prvý pohľad sa nám možno zdá že problém znečistenia vody sa nás netýka, že máme pitnej vody dostatok a že to je problém rozvojových krajín. Skutočnosť je však ale iná. Ročne sa zásoby pitnej vody zmenšujú o 1%. Zvyšné znečistenie so sebou samozrejme prináša aj zvýšené náklady na odstraňovanie nečistôt. Znečistenie vody sa prejavuje aj na poškodením ľudského zdravia. Dusitaný aj dusičnan vo vode vyvolávajú u človeka methemoglobinemu spojením s redukciou transportu kyslíka kravou. Dusičnaný sú nebezpečné najmä pre malé deti a starých ľudí. Detský organizmus si s veľkým množstvom dusičnanov nevie poradiť a nastane už spomínaná methemoglobinémia. Je to teda stav, keď sa červený hemoglobin premieňa na tmavohnedý methemoglobin, ktorý nie je schopný prenášať kyslík. Nastanú problémy s dýchaním, orgány si nedostatočne okysličovane a diefaťu alebo seniorovi začnú modrať či fialovieť pera a končeky prstov. Dusičnaný a amoniak sú pre vodné organizmy vysoko toxicke.

s fosforom spôsobujú premnoženie vodnej biomasy, fytoplanktonu, rias a siníc, ktoré spotrebúvajú nadmerne množstvo kyslíku z vód. To má za následok ničenie populácie vodných bezstavovcov, ryb. Voda je nevyhovujúca aj pre ľudu i pre rekreačné účely. Prítomnosť fažkých kovov, zložiek poľnohospodárskych pesticídov vedie k nahromadzovaniu týchto toxickejch, karcinogénnych látok v telách živočíchov a človeka. To má za následok chorobné prejavy a alergické reakcie. Znečisťovanie vód sa výrazne podieľa na poklesu biodiverzity vo vnútrozemských tokoch. Väčšina znečistených tokov končí v oceánoch, kde je hrozba pre pobrežné územia a rybолов. Chemikálie a toxickej látky vypušťané do vód ovplyvňujú aj ľudu, a to buď priamo, alebo sa hromadia v telách ryb, či iných organizmov a končia v tele človeka až po ich konzumácii. Zapričinujú rôzne vývojové, hormonálne i neurologické ochorenia. Veľký rozmach chemického priemyslu pred 40 rokmi napríklad spôsobil, že sa niektoré druhy ryb v európskych jazerach i rieках začali správať ako hermafrodity. V našich podmienkach sú odpadové vody väčšinou odvádzané kanalizáciou do čistiarní odpadových vód. Supeň čistoty upravenej vody závisí od použitej technológie. Treba poznamenať, že napriek čisteniu vo vode aj nadálej ostávajú zvyšky po jej znečistení.

#### Literatúra

- [1] Bienik, J.: Ropa, zemný plyn a životné prostredie. Bratislava. Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1982. s.1-240
- [2] Pinka, J.: Hydrogeologické a inženýrske vrtky. Monografia. VŠB TU Ostrava, Ostrava, 2016, s. 1- 305, ISBN 978-80-248-3938-7
- [3] Pinka, J.: Vyhľadávanie a fažba nekonvenčných zdrojov ropy a zemného plymu. Monografia. VŠB TU Ostrava, Ostrava, 2013, s. 1- 136, ISBN 978-80-248-3242-5
- [4] Pinka, J.: Moderné technologie hĺbkenného vŕtania. Monografia. VŠB TU Ostrava, Ostrava, 2015, s. 1- 144, ISBN 978-80-248-3871-7
- [5] Pinka, J.: Znečisťovanie vody a pôdy pri využívaní fažie a pri príprave ropy a ropných produktov. In. Zborník z vedeckého sympózia s medzinárodnou účasťou s názvom: „Situácia v ekologicky zasažených regiónoch Slovenska a strednej Európy“. Hrádok 2017: Slovenská banička spoločnosť pri ÚGt SAV Košice, 2017, s. 156 - 163. ISBN 978-80-89883-03-5.