XIX. MEDZINÁRODNÁ VEDECKO-TECHNICKÁ KONFERENCIA

PODBANSKÉ 2018
SLOVAKIA

NOVÉ POZNATKY V OBLASTI VŔTANIA, ŤAŽBY, DOPRAVY A USKLADŇOVANIA UHĽOVODÍKOV
PODBANSKÉ 2018

ZBORNÍK KONFERENCIE
THECONFERENCE PROCEEDINGS

NOVÉ POZNATKY V OBLASTI VŔTANIA, ŤAŽBY, DOPRAVY A USKLADŇOVANIA UHĽOVODÍKOV

NEW KNOWLEDGE IN THE AREA OF DRILLING, PRODUCTION, TRANSPORT AND STORAGE OF HYDROCARBONS

Organizovanú pod patronátom Slovenského plynárenského a naftového zväzu a Slovenskej baníckej spoločnosti pri fakulte BERG
ORGANISED UNDER THE PATRONAGE OF SLOVAK GAS AND OIL ASSOCIATION AND SLOVAK MINING SOCIETY

SLOVENSKÝ PLYNÁRENSKÝ A NAFTOVÝ ZVÄZ
SLOVAK GAS AND OIL ASSOCIATION

SBS

Huisman

12. - 14. november 2018 / NOVEMBER 12th – 14th , 2018
Grand Hotel Permon - Podbanské, Vysoké Tatry, Slovensko
Grand Hotel Permon, Podbanské, High Tatras, Slovakia

Organizátori konferencie / *CONFERENCE IS ORGANISED BY*:
Technická univerzita v Košiciach, Fakulta BERG,
Ústav zemských zdrojov
/ *TECHNICAL UNIVERSITY OF KOSICE, FACULTY BERG,*
INSTITUTE OF EARTH RESOURCES

Odborný garant konferencie / *PROFESSIONAL GUARANTOR*:
prof. Ing. Ján Pinka, CSc., F BERG, TU Košice, SR
Organizačný výbor / *ORGANIZING COMMITTEE :*
Predseda / *CHAIRMAN* : doc. Ing. Dušan Kudelas, PhD., F BERG, TU Košice, SR
Tajomník / *SECRETARY*: Ing. Marina Sidorová, PhD., F BERG, TU Košice, SR
Členovia / *MEMBERS* :
prof. Ing. Petr Bujok, CSc. VŠB TU Ostrava, ČR
prof. Dr. Ing. Andrzej Gonet, AGH Krakow, PL
prof. Dr. Ing. Stanislaw Rychlicki, AGH Krakow, PL
prof. Dr. Ing. Stanislaw Stryczek, AGH Krakow, PL
doc. Ing. Erika Škvareková, PhD., F BERG, TU Košice, SR
doc. Ing. Gabriel Wittenberger, PhD., F BERG, TU Košice, SR
Ing. Eliška Horniaková, PhD., F BERG, TU Košice, SR
doc. Ing. Ján Kizek, PhD., HF, TU Košice, SR
Medzinárodný programový výbor / *INTERNATIONAL PROGRAMME COMMITTEE :*
prof. Ing. Augustín Varga, CSc., HF, TU Košice, SR
prof. Dr. Ing. Rafal Wiśniowski, AGH Krakow, PL
prof. Dr. László Tihanyi, PETROLEUM ENGINEERING DEPARTMENT, UNIVERSITY of MISKOLC, HU
Príspevky boli recenzované a prešli jazykovou korektúrou.
Lektorovali: prof. Ing. Ján Pinka, CSc.
Ing. Marina Sidorová, PhD.
doc. Ing. Erika Škvareková, PhD.
doc. Ing. Gabriel Wittenberger, PhD.
Editor: *prof. Ing. Ján Pinka, CSc., Ing. Eliška Horniaková, PhD.*
***Vydanie*:** prvé
***Vydavateľ*:** © TU v Košiciach, F BERG, Dekanát – Edičné stredisko / AMS
Náklad: *50 ks.*
***Rok*:** 2018
ISBN 978-80-553-2781-5

OBSAH

Ehmaidat, K., K., *M.,* **Wittenberger, G. and Ehmaidat, A., K.,** *M.,*: Finančný manažment a ekonomika ropného a plynárenského priemyslu 1

Ehmaidat, K., K., M., and Wittenberger, G.: Tranzit a preprava ropy a zemného plynu 7

Horniaková, E.: Korózia oceľového potrubia používaného na transport plynu a ropy 12

Horniaková, E.: Inhibícia biokorózie oceľových potrubí 18

Hrdlička, M., Důbrava, P. a Svoboda, Z.: Zmáhání havárie nářadí a utrženého drátu uvíznutých ve stupačkách s pomocí jednotky „slickline" (Slickline Unit) a jednotky vinutých stupaček (Coil Tubing Unit) 22

Hudec, P.: Inštalácia pažnicovej záplaty na sonde G-17 29

Chmelko, V., Margetin, M., Garan, M.: Degradačné mechanizmy materiálov potrubí plynu 33

Karch, L.: Optimalizácia a automatizácia systému prenosu v Eustream - Efektívne operácie - cesta ku konkurencieschopnosti 38

Kizek, J., Dzurňák, R., Varga, A. a Jablonský, G.: Emisie pri tavení hliníka 42

Koślik, P., Wilk, Z., Nikolczuk, K., Jóźwik, P., Habera, L. a Hebda, K.: Optimalizačné testovanie tvaru náloží používaných pri perforačných prácach v ropnom priemysle matematickými metódami 46

Nováková, J. a Škvareková, E.: Zisťovanie znečistenia pôdy metódou röntgen fluorescenčnej spektrometrie 52

Pinka, J.: Súčasný stav a perspektívy ťažby zemného plynu na Slovensku a jej vplyv na životné prostredie 56

Pinka, J.: Ekologický a ekonomický vplyv tvorby parafínu na ťažobných zariadeniach při ťažbe ropy a zemného plynu 62

Pinka, J.: Environmentálne aspekty pri ťažbe nerastných surovín 68

Pinka, J.: Likvidácia starých environmentálnych záťaží po ťažbe ropy a zemného plynu 73

Pinka, J.: Metódy a technické prostriedky používané při odstraňovaní ropného znečistenia 82

Pinka, J.: Znečisťovanie vody a pôdy pri vyhľadávaní, ťažbe a pri preprave ropy a ropných produktov 89

Sidorová, M.: Použitie techniky a technológie vŕtania veľmi hlbokých vrtov na ropu a zemný plyn **96**

Sidorová, M.: Prehľad najhlbších a najdlhších vrtov vo svete **101**

Surán, M. a Sidorová, M.: Klasifikacia a evidencia zdrojov a zásob uhlovodíkov **108**

Škvareková, E.: Problematika dechtu pri podzemnom splyňovaní uhlia **113**

Škvareková, E. a Nováková, J.: Zisťovanie organického znečistenia pôdy in situ **117**

Šoltýs, M a Vaszi, Z.: Spôsoby korekcie plynomerov po kalibrácii a ich pridružené rezíduá **122**

Wittenberger, G.: Termické metódy rozpojovania hornín **129**

Wittenberger, G, Pandula, B., Fehér, J., Čambál, J. a Zápach, J.: Vplyv technickej seizmicityna okolité prostredie tunela Diel **134**

Zákopčan, M. a Hamršmídová, J.: Ropo-plynové ložisko Uhřice-Jih – 8 let po zahájení konverze na PZP **138**

CONTENTS

Ehmaidat, K., K., M., Wittenberger, G. and Ehmaidat, A., K., M.,: Financial Management and Economy of Oil and Gas industry 1

Ehmaidat, K., K., M., and Wittenberger, G.: Transit and Transport of Oil and Gas 7

Horniaková, E.: Corrosion of the steel pipeline are used on the transport of oil and gas 12

Horniaková, E.: The inhibition of biocorrosion of pipeline of steel 18

Hrdlička, M., Důbrava, P. a Svoboda, Z.: Reinforcement of tool crash and torn wire jammed in the footsteps with the Slickline Unit and Coil Tubing Unit 22

Hudec, P.: Installation of well casing repair by steel patches on the G-17 well 29

Chmelko, V., Margetin, M., Garan, M.: Degradation mechanisms of pipeline materials 33

Karch, L.: Optimization and automation of the transmission system in Eustream 38

Kizek, J., Dzurňák, R., Varga, A. a Jablonský, G.: Emissions from melting of aluminum 42

Koślik, P., Wilk, Z., Nikolczuk, K., Jóźwik, P., Habera, L. a Hebda, K.: Optimization testing of shaped charges used in oil industry with numerical methods 46

Nováková, J. a Škvareková, E.: Detection of soil contamination by X-ray fluorescence spectrometry 52

Pinka, J.: Current status and look-out of natural gas extraction in Slovakia and its impact on the environment 56

Pinka, J.: Ecological and economic impact of wax paraffin formation on the production equipment for oil and gas wells 62

Pinka, J.: Environmental aspects at exploitation of mining raw materials 68

Pinka, J.: Disposal of old environmental loans after the oil and gas extraction 73

Pinka, J.: Methods and technical equipment used for the disposal of oil pollution 82

Pinka, J.: Pollution of water and oil in the prospecting, exploration and transportation of oil and petroleum products 89

Sidorová, M.: Use of drilling techniques and technology for deep drilling on oil and natural gas 96

Sidorová, M.: Overview of the deepest and longest boreholes in the world 101

Surán, M. a Sidorová, M.: Reserves and Resources Inventory and Classification System 108

Škvareková, E.: Trouble of tar in underground coal gasification 113

Škvareková, E. a Nováková, J.: Detection of organic soil contamination in situ **117**

Šoltýs, M a Vaszi, Z.: Adjustment procedures for gas meters after calibration **122**

Wittenberger, G.: Thermal methods of rock disintegration **129**

Wittenberger, G, Pandula, B., Fehér, J., Čambál, J. a Zápach, J.: The Effects of technical seizmicity on the surrounded environment of the tunel Diel **134**

Zákopčan, M. a Hamršmídová, J.: Oil and Gas Field Uhrice-Jih – 8 years after Start of UGS Conversion **138**

XIX. MEDZINÁRODNÁ VEDECKO-TECHNICKÁ KONFERENCIA
PODBANSKÉ 2018
SLOVAKIA
NOVÉ POZNATKY V OBLASTI VŔTANIA, ŤAŽBY, DOPRAVY A USKLADŇOVANIA UHĽOVODÍKOV
PODBANSKÉ 2018

ZISŤOVANIE ZNEČISTENIA PÔDY METÓDOU RÖNTGEN FLUORESCENČNEJ SPEKTROMETRIE

Jana Nováková[1] a Erika Škvareková[2]

Detection of soil contamination by X-ray fluorescence spectrometry

Abstract: *The contribution shows the detection of soil contamination (sludge) by X-ray fluorescence spectrometry. The soil sludge survey helps to detect the extent and amount of pollution. A certain amount of inorganic soil contamination was measured by the X -ray fluorescence spectrometer. The issue of monitoring and consequently the protection of the environment and public health is becoming increasingly global, as there has recently been an enormous increase in environmental pollution. It is necessary to deal seriously with this issue. X-ray fluorescence spectrometry is one of the appropriate methods for reliably analyzing the state of the environment.*

Key words*: soil, sludge, soil contamination, X-ray fluorescence spectrometry*

Úvod

Princíp röntgen fluorescenčnej spektrometrie - vzorka je excitovaná rtg - žiarením, ktoré ionizuje K a L elektrónové vrstvy atómu daného prvku. Pri ich spätnom obsadzovaní elektónmi z vyšších vrstiev sa vyžiari sekundárne röntgenové žiarenie, ktorého spektrum je charakteristické pre každý prvok a z jeho intenzity je vypočítaná koncentrácia prvku.

Meranie a zisťovanie rozsahu znečistenia

Metódou röntgen fluorescenčnej spektrometrie sme analyzovali vzorky dvoch kalov odobratých z prostredia okolia mesta Košice. Tieto vzorky sme analyzovali vo forme tavenej boritanovej perly. Základným pravidlom pri príprave vzoriek na analýzu metódou röntgen fluorescenčnej spektrometrie je, že vzorky musia byť homogénne a suché. Všetky zariadenia a náradie potrebné k príprave vzoriek musia byť udržiavané

v dôslednej čistote, aby nedochádzalo ku kontaminácii medzi jednotlivými vzorkami a tým ku skresleniu výsledkov ich analýzy.

Prvým krokom v príprave odobratých vzoriek kalov pre analýzu metódou röntgen fluorescenčnej spektrometrie je sušenie a následná kvartácia týchto vzoriek. Všetky vzorky sme presypali do nádob na sušenie. Sušenie vzoriek sme vykonali v sušiacej peci (v sterilizátore). Vzorky sme sušili pri teplote 105°C +/-10°C do konštantnej hmotnosti. Následne sme vzorky kvartovali. Kvartácia je proces získavania reprezentatívnej vzorky sypkej povahy (pôda, chemikálie a pod.) . Vykonáva sa tak, že sa vzorka vysuší a položí na pracovnú dosku, kde sa premieša. Následne je uhlopriečkami rozdelená na štyri časti, pomyselné trojuholníky. Vždy protiľahlé časti sú odstránené a zostávajúce dve časti sa zmiešajú. Proces sa niekoľkokrát opakuje. Kvartáciou dochádza k homogenizácii vzorky.

Pevné environmentálne vzorky si vyžadujú trojstupňovú prípravu: drvenie, mletie a jemnú úpravu na zrnitosť pod 0,09 mm. Ďalším krokom v príprave vzoriek na analýzu bolo drvenie vzoriek. Drvili sme vzorky, ktorých zrnitosť nebola vhodná na mletie. Vzorky sme podrvili v drviči, veľkosť výstupného zrna vo vzorkách sme tým zmenšili o polovicu. Podrvené vzorky sme ďalej spracovávali mletím na vibračných mlynoch. Vzorky

• RNDr. Jana Nováková, MBA, externý doktorand BMD a HV, Fakulta BERG, TU v Košiciach
• doc. Ing. Erika Škvareková, PhD, ÚZZ, Fakulta BERG, TU v Košiciach, erika.skvarekova@tuke.sk

sme nasypali do mlecích misiek pridali sme k nim mlecie prísady a 2 krát sme ich premleli. Mlecie prísady (intenzifikátory) zvyšujú tekutosť, znižujú pevnosť, spekavosť a trenie počas mletia vzoriek. Nimi sa dá dosiahnuť dvojnásobný merný povrch a skrátiť doba mletia. Najčastejšie sa používajú povrchovo aktívne látky, sú buď aniónaktívne ako sú karbónové kyseliny, ketóny, alkoholy, alkylsulfáty a estery alebo katiónaktívne ako sú primárne amíny, etanolamíny, polyelektrolyty a uhľovodíky ako sú silikóny, glykoly a z anorganických látok grafit, voda a KCl. Mlecie vlastnosti materiálov sa zisťujú pomocou granulometrických kriviek vyjadrujúcich závislosť konečných granulometrických vlastností materiálu na kvalite a kvantite intenzifikátora a mlecích podmienkach. My sme ako mleciu prísadu použili etylénglykol. Vykonali sme prvé mletie. Medzi prvým a druhým mletím sme ku vzorkám pridali pojidlo potrebné na lisovanie vzoriek do tabliet. Potom sme vykonali druhé mletie tzv. konečnú homogenizáciu vzoriek. Ku vzorkám sme do mlecích misiek pridali opäť etylénglykol. Celkom na záver sme vzorky ešte sitovali na jemnom site, aby sme dosiahli zrnitosť pod 0,09 mm.

Najčastejšie používanou technikou pre presné a spoľahlivé röntgen fluorescenčné analýzy oxidických materiálov najmä pokiaľ ide o stanovenie hlavných zložiek je metóda tavených boritanových perál. Perly sú odliatky zo skloviny pripravené tavením vzorky so sklotvornými prísadami, ktorými sú najčastejšie alkalické boritany, výnimočne fosforečnany.

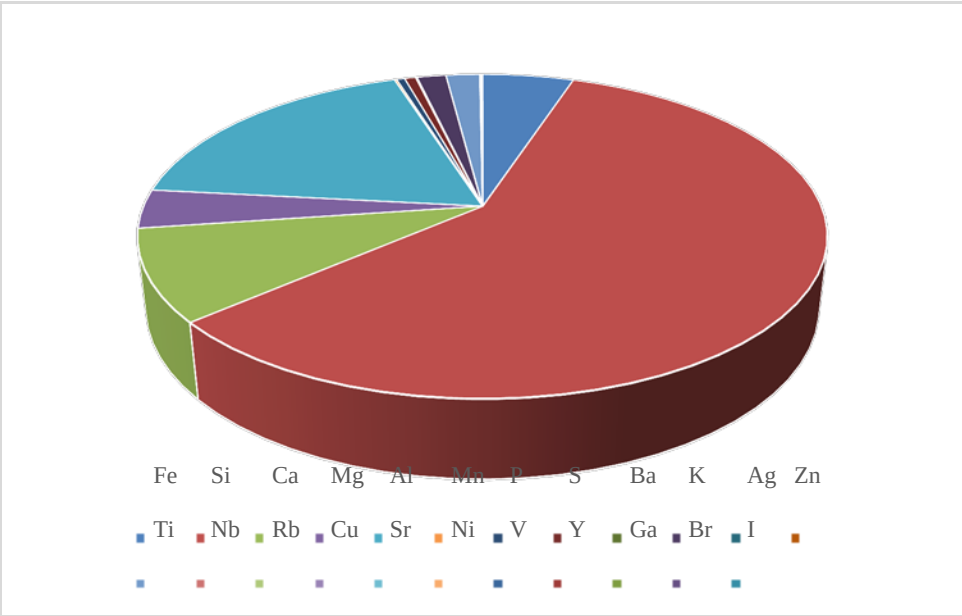
Výhodami metódy tavených boritanových perál sú: vysoká spoľahlivosť výsledkov, eliminácia vplyvov granulometrického, mineralogického, kryštalografického a fázového zloženia vzoriek, vylúčenie vplyvu chemickej väzby, odstránenie vplyvov heterogenity, podstatné zníženie medziprvkového ovplyvnenia, možnosť použitia syntetických štandardov, široká použiteľnosť a neselektívnosť.

Pripravené tavené boritanové perly sme analyzovali na röntgen fluorescenčnom spektrometri. Objektom skúmania v tejto štúdii je využitie röntgen fluorescenčnej spektrometrie pre analýzu pevných

environmentálnych materiálov. Na účely tohto zámeru boli použité vzorky dvoch kalov odobratých z prostredia mesta Košice a jeho okolia.

Odobraté vzorky:
KAL č. 1 – Nižná Hutka
KAL č. 2 – Kavečany
Vzorky boli odobraté v termíne 10. 10. – 20. 10. 2017.

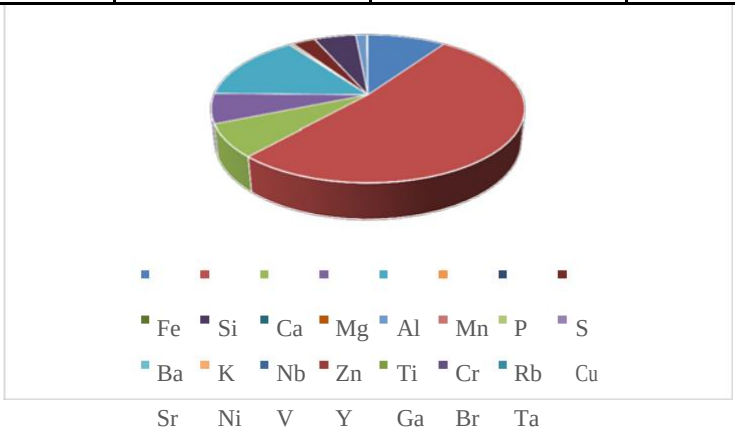
Vyhodnotenie meraní



Obr. 1. *Grafické znázornenie chemického zloženia kalu č. 1.*

Tab. 1. *Výsledky analýzy kalu č. 1 a 2 metódou röntgen fluorescenčnej spektrometrie.*

Kal č. 1		Kal č. 2	
Chemická značka prvku	Boritanová perla obsah prvku (%)	Chemická značka prvku	Boritanová perla obsah prvku (%)
Fe	1,43	Fe	3,36
Si	16,33	Si	18,14
Ca	2,56	Ca	2,50
Mg	1,10	Mg	2,27
Al	5,19	Al	5,12
Mn	0,033	Mn	0,111
P	0,132	P	0,094
S	0,167	S	0,956
Ba	0,024	Ba	0,029
K	0,450	K	1,790
Ag	0,0002	Nb	0,0012
Zn	0,0003	Zn	0,0113
Ti	0,545	Ti	0,454
Nb	0,0013	Cr	0,0019
Rb	0,0022	Rb	0,0106
Cu	0,0033	Cu	0,0039
Sr	0,0130	Sr	0,0091
Ni	0,0034	Ni	0,0056
V	0,0157	V	0,0144
Y	0,0008	Y	0,0018
Ga	0,0031	Ga	0,0041
Br	0,0001	Br	0,0004
I	0,0008	Ta	0,0037



Obr. 2. *Grafické znázornenie chemického zloženia kalu č. 2.*

Diskusia

V tejto práci sme poukázali na možnosti využitia röntgen fluorescenčnej spektrometrie pre analýzu pevných environmentálnych materiálov. Na účely tohto zámeru boli použité vzorky dvoch kalov odobratých z prostredia mesta Košice a jeho okolia.

Výsledky analýzy odobratých vzoriek kalov metódou röntgen fluorescenčnej spektrometrie sme porovnali s prílohou č. 7 k Vyhláške č. 508/2004 Z. z., s Rozhodnutím Ministerstva Pôdohospodárstva SR 531/1994-540 a so Správami o stave životného prostredia v SR (2002-2016), ktoré vydalo ministerstvo životného prostredia SR. Tieto dokumenty obsahujú limitné hodnoty pre rizikové prvky v pôdach.

Tab. 2. *Limitné hodnoty pre rizikové prvky v pôdach.*

Chemická značka prvku	Limitná hodnota prvku
As	0,029%
Ba	0,05%
Cr	0,013%
Cu	0,0036 %
Ni	0,0035 %
Zn	0,014 %
V	0,012 %

Vzorka kal č. 1 obsahuje hraničné množstvo niklu a zvýšený obsah vanádu. Vzorka kal č. 2 obsahuje zvýšené množstvo medi, niklu a vanádu. Táto vzorka obsahuje cca o 2 percentá železa viac ako vzorka kal č. 1. Kal č. 2 obsahuje zvýšený obsah horčíka oproti kalu č. 1.

Pri viacerých štúdiách sa zistilo, že v Košiciach a okolí sa v životnom prostredí nachádzajú zvýšené množstvá niektorých rizikových prvkov (Fargašová, 2009). Môžeme potvrdiť výsledky týchto štúdií, naše výsledky sú v súlade s ich zisteniami. Zistené boli nadlimitné hodnoty týchto prvkov meď, nikel a vanád.

Záver

Touto štúdiou sme potvrdili, že röntgen fluorescenčná spektrometria je jednou z vhodných metód na to, ako sa dá spoľahlivo analyzovať stav životného prostredia a že sa táto metóda môže využívať pre analýzu pevných environmentálnych materiálov – pôd (kaly).

Literatúra

[1] Fargašová, A. Znečistenie kovmi na Slovensku, 2009. Dostupné na internete: http://www.enviroedu.sk/database/.
[2] Rozhodnutie Ministerstva Pôdohospodárstva SR 531/1994-540. Vestník MP čiastka 1 - január 1994, Bratislava. 1994.
[3] Správy o stave životného prostredia v SR, ktoré vydáva ministerstvo životného prostredia SR, 2002 – 2016. Dostupné na internete: www.enviroportal.sk/spravy.
[4] Vyhláška č. 508/2004 Z. z., 2004. Dostupné na internete: www.epi.sk/zz/2004-508.