

ODPADY Z KYSLEJ RAFINÁCIE ROPY V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ

DOC. ING. DAGMAR SAMEŠOVÁ, PHD.^A, PROF. MGR. JURAJ LADOMERSKÝ, CSC.^B, ING. EMÍLIA HRONCOVÁ^B

^A*Katedra chémie, FPV UMB, Tajovského 40, 874 01 Banská Bystrica, SR*

^B*Katedra environmentálneho inžinierstva, FEE, TU Zvolen, Kolpašská 9B 969 01 Banská Štiavnica, SR*
samesova@fpv.umb.sk

Abstract

The acid refinery wastes in environment. The aim of our paper is to assign ways and means of the pollution extension from the old landfills of the petrochemical sludges. In the past the sludges were deposited in sludge landfills. Nowadays remediation of the landfills is a key problem. We analyse condition of the refinery sludges leachating. We found out the meaning influences of leachate time, temperature, concentration and liquid kind.

Key words: petrochemical waste, refinery, leachate

Úvod

Rafinérie ropy v minulosti patrili k veľkým znečisťovateľom všetkých zložiek životného prostredia. V súčasnosti vplyvom zmeny celkového prístupu k ochrane životného prostredia a tlaku legislatívy sa situácia podstatne zmenila, rafinérie významne investujú do ekológie. Závažným problémom rafinérii je nezávadné zneškodňovanie kalov a odpadov. Podľa odhadu z každej tony spracovanej ropy vzniká priemerne 7 kg ropných kalov a na každých 100 m³ vyčistenej odpadovej vody vzniká 2 m³ kalu s obsahom 97 až 98 % vody (1).

Kyslé rafinačné kaly, tzv. gudróny sú produktom sulfonačných technológií, ktoré patria k najstarším technologickým procesom spracovania ropy využívaným dodnes kvôli vysokej účinnosti odstraňovania nežiadúcich látok a zlepšenia oxidačnej stálosti rafinátu (2).

Rizikovosť starých skládok gudrónových odpadov

V minulosti sa rafinačné kaly v súlade s vtedy platnou legislatívou skládkovali. Dnes gudrónové skládky predstavujú hrozbu pre životné prostredie a je nutné sa s touto záťažou vysporiadať. Sanácia starých gudrónových skládok je finančne vysoko náročný proces, ktorý sám o sebe predstavuje tiež potenciálne ohrozenie ŽP, z tohto pohľadu je nutné veľmi citlivo zvažovať všetky alternatívy a riziká. Technológie zneškodnenia ropných kalov možno v princípe rozdeliť na degradačné (spaľovanie, biodegradácia) a stabilizačné (fixácia, vyťaženie a uloženie na zabezpečenej skládke). Závisí od konkrétnych podmienok, ktorá z metód sa použije. Preferovať jeden postup obecné nie je vhodné, u niektorých autorov prevláda názor vedúci k spaľovaniu, iní uprednostňujú minerálnu stabilizáciu ropných kalov ako operatívnu, relatívne rýchlu a účinnú metódu (3).

Cieľom nášho príspevku je poukázať na možné cesty migrácie znečisťujúcich látok zo skládok gudrónov vo vzťahu k analytickému hodnoteniu výluhov.

Rizikovosť gudrónových skládok pre ŽP prostredie musí byť chápaná komplexne, je potrebné aby sa posudzovali všetky súčasné a očakávané vplyvy vrátane vplyvov navrhovaných technológií sanácie. Ako príklad možno uviesť sanáciu skládky nebezpečných odpadov z rafinácie a regenerácie minerálnych olejov bývalého podniku Ostramo v Ostrave. (4), kde v prípravnej fáze bola spracovaná analýza rizik v zmysle vtedy platného Metodického pokynu MŽP ČR. Všeobecne riziko šírenia kontaminácie zo skládok má niekoľko migračných ciest, v tomto prípade možno považovať za najvýznamnejšie faktory:

- množstvo uloženého odpadu,
- toxicitu odpadu,
- vylúhovateľnosť,
- možnosti výstupu,
- transport kontaminantov k príjemcovi,
- ekosystémy na transportnej ceste.

Pri hodnotení rizikovosti sa hodnotia nielen všetky prvky rizika, ale aj ich vzájomné vzťahy. Samotné posudzovanie analýzy rizík zahŕňa niekoľko etáp:

1. **identifikácia** fyzikálnych, chemických a biologických škodlivín, ktoré môžu spôsobovať degradáciu zložiek životného prostredia,
2. **zistenie migračných dráh:**
 - Povrchový odtok - šírenie povrchovým splachom, kedy kontaminované zrážkové vody tvoria povrchový splach zo skládky a infiltrujú sa do horninového prostredia s možným prestupom do podzemných vôd.
 - Podzemná voda - šírenie podzemnými vodami, skládkové vody možno pokladať za výluhy gudrónov s vysokou mineralizáciou a nízkymi hodnotami pH (vysoká hodnota elektrickej vodivosti, vysoký obsah CHSK, NEL a pod.) s nebezpečenstvom infiltrácie do podložia a odtiaľ s eventuálnym prestupom do podzemných vôd. Každá hornina má schopnosť zadržať časť kvapaliny, ktorá do nej vnikne – retenčná schopnosť. Rýchlosť prieniku ropnej látky do podzemnej vody ovplyvňuje priepustnosť hornín, zvlášť nebezpečné sú zlomy a pukliny tektonického pôvodu. V prípade nepriepustných hornín sa ropná látka rozlieva laterálne. Všeobecne rýchlosť šírenia kontaminácie ropnej látky závisí od charakteru horniny, priepustnosti, stupňa trhlín, hĺbky, hydraulického sklonu podzemnej vody a od vlastností ropnej látky – viskozita, hustota, rozpustnosť. Platí, že čím je viskozita a hustota väčšia tým je rozpustnosť nižšia. Ak sa prekročí retenčná schopnosť horniny a ropná látka dosiahne hladinu spodnej vody, vertikálny pohyb sa zastaví a ropné látky sa podľa hydraulického sklonu roztekajú.
 - Prach / plynné exhaláty - šírenie emisiami, kedy sa okolo skládky vytvorí oblasť označená ako imisná.

3. Identifikácia príjemcov škodlivých látok:

Ekosystémy:

- *Flóra* prijíma polutanty prostredníctvom listov a koreňovej sústavy. V priebehu fotosyntetickej asimilácie ich zabudováva do rastlinných pletív. Pre príjem škodlivín koreňovou sústavou má rozhodujúci význam pôda, jej mechanická štruktúra a chemické zloženie.
 - *Fauna* prijíma kontaminanty jednak potravinovým reťazcom jednak je vystavená expozičnému účinku pomocou dýchacích a zažívacích orgánov.
 - Ľudský organizmus, transport do organizmu prebieha inhaláciou, ingestiou a transkutánnou resorpciou cez porušenú kožu a sliznicami.
4. **Posúdenie expozície životného prostredia:** jednak zahrňuje mechanizmus uvoľnenia škodliviny do jednotlivých zložiek životného prostredia a tiež médium, ktorým sa uvoľnená škodlivina transportuje v teréne.

Analýza rizika vyplývajúca z existencie skládok by mala byť zameraná najmä na možnosť ohrozenia podzemných a povrchových vôd. Podľa platnej legislatívy sa výluhy odpadov testujú v destilovanej vode. Pre doplnenie informácií o možných cestách šírenia kontaminácie sme analyzovali výluhy gudronových odpadov zo skládok a.s. Petrochema Dubová.

Charakteristika skládok (5)

Skládky sú situované v odlesnenej krajine, v členitejšom území porastenej trávnatým porastom.

Predajná I.

Skládka sa nachádza 800 m východne od Predajnej. V roku 1964 sa vybudovala zemná hrádza vo výške cca 10–15 m, čím vznikol priestor pre ukladanie 100 000 m³ tekutého až kašovitého odpadu z kyslej rafinácie ropy s plochou 10 577 m². Odpad uložený v skládke je v zmysle katalógu odpadov zaradený ako nebezpečný. Počas plnenia skládky bolo zaznamenané, že hladina odpadových produktov v skládke kolísala v rozmedzí cca ±1 m. Toto kolísanie bolo pravdepodobne spôsobené únikom gudrónov do podložja skládky. Skládkovanie bolo ukončené v septembri 1974. V dôsledku intenzívnej zrážkovej činnosti a nedostatočného zabezpečenia odvádzania zrážkovej vody, hrozilo v roku 1975 pretečenie časti obsahu skládky ponad korunu

hrádze na okolitý terén. Následne bol navrhnutý a realizovaný spôsob prekrytia skládky proti vnikaniu zrážkovej vody do odpadov. Bol použitý netradičný a neoverený spôsob prekrytia, ktorý je v súčasnosti nefunkčný. Krycia vrstva je zničená a ponorená pod hladinu. Petrochema a.s., Dubová, aby zabránila znečisťovaniu okolia kontaminovanou povrchovou vodou, túto zo skládky odčerpáva a odvádza do čistiarne odpadových vôd.

Predajná II.

V blízkosti skládky Predajná I asi 200 m západne sa nachádza skládka gudrónov Predajná II. Táto bola vybudovaná v roku 1973 prehradením údolia hrádzou, čím sa vytvoril priestor pre deponovanie 125 000 m³ odpadu a začala sa naplňať v roku 1974. Na skládku sa vyvážali gudróny z Petrochemy Dubová a prečerpávaná tekutá zložka zo skládky Predajná I. V auguste 1978 až v januári 1979 bol pozorovaný únik uloženého materiálu zo skládky Predajná II. Za toto obdobie klesla hladina v skládke o 2,04 m, čo predstavuje objem 27 000 m³. V októbri 1982 došlo k podobnému, no menšiemu úniku. Vzhľadom na rozvrstvenie jednotlivých frakcií v depónii je možné predpokladať, že sa v týchto prípadoch jednalo o únik vodnej fázy z vrchného horizontu cez pukliny v dne skládky. Na skládku sa odpad nevyváža od roku 1984. V súčasnosti je kal odťazovaný a spaľovaný v spaľovni odpadov v Petrocheme a.s., Dubová. V tabuľke 1 je uvedené priemerné chgemické zloženie odpadu uloženého na skládkach.

Metodika

Vzorky sme analyzovali na vylúhovateľnosť organických látok a nepolárnych extrahovateľných látok (NEL), čo je pre posúdenie rizika kontaminácie životného prostredia považované minálne za rovnako dôležité ako mať informáciu o koncentracii polutantov v sušine vzorky. Okrem výluhu sa stanovil obsah NEL priamou extrakciou do rozpúšťadla. (6). Analyzovali sme výluhy pripravené v destilovanej vode, pitnej vode a minerálnej vode. Vo výluhoch sme sledovali vplyv koncentrácie a času.

Laboratórna analýza

Stanovenie chemickej spotreby kyslíka (7)

Metóda je založená na oxidácii organických látok dichrómanom draselným v prostredí kyseliny sírovej za prítomnosti strieborných a ortuťnatých iónov. Množstvo spotrebovaného dichrómanu draselného sa zistí titráciou roztoku síranu diamónno-železnatého na indikátor ferroin.

Stanovenie nepolárnych extrahovateľných látok spektrofotometrickou metódou v IČ oblasti (8)

Metóda je založená na extrakcii nepolárnych extrahovateľných látok z okyslenej vzorky do Ledon-u (freón:1,1, 2-trichlór, trifluór etán) a vyhodnotení spektra v infračervenej oblasti.

Príprava výluhu

Výluhy boli pripravené priamym navážením vzorky gudrónového odpadu predtým dokonale homogenizovaného v trecej miske a doplnením príslušným vyluhovadlom. Výluhy boli uzavreté v 1000 ml fľašiach a stáli pri 24°C štandardne 24 h., okrem pokusu sledovania časovej postupnosti vylúhovania.

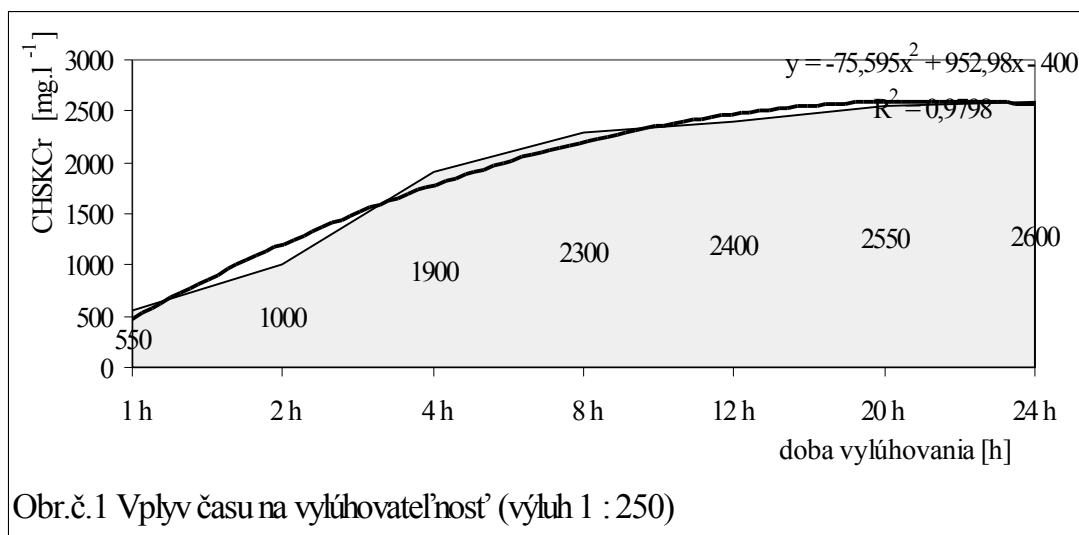
Výsledky

Podľa výsledkov (tab.1) bola najvyššia koncentrácia organických látok vo výluhu s destilovanou vodou. Tu možno predpokladať súvislosť s vlastnou metodikou stanovenia (filtrácia výluhu). Vplyvom rozpustených látok v minerálnej vode, najmä vápnika ($c(\text{Ca}^{2+})=359,53 \text{ mg.l}^{-1}$) sa časť rozpustených organických látok pravdepodobne vyzrážala a zachytila na filtri. V reálnych podmienkach pokiaľ dôjde k styku s vodou určitého stupňa mineralizácie napr. podzemná voda a povrchové vody, funkciu filtra preberú jednotlivé vrstvy pôdy, resp. podložia. Možno predpokladať, že v slabo mineralizovanej vode, napr. dažďovej sa vyluhuje až 65% všetkých organických látok, tak ako v destilovanej vode. Destilovaná voda je chemicky čistá, teda neobsahuje žiadne ióny, ktoré by rozpustené organické látky zachytili či vyzrážali.

Tab.1 Vyluhovateľnosť odpadov v rôznych kvapalinách (24 hodinový výluh 1:250)

Kvapalina	Vyluhovateľnosť	
	[g.kg ⁻¹]	[%]
minerálna voda	375	37,5
destilovaná voda	650	65,0
pitná voda	495	49,5

Časovú závislosť doby vyluhovania možno považovať za významný faktor (obr.1). V reálnych podmienkach, pokiaľ nastane intenzívna a dlhodobá dažďová činnosť dôjde k podmáčaniu, alebo priamo k vyplavovaniu sa po 24 hodinách sa vylúhuje až 65 % organických látok z celkového množstva odpadu.



Okrem rozpúšťadla a času má významný vplyv aj koncentrácia organických látok v gudronovom odpade, rozpustnosť sa zvyšuje s riedením, kým pri výluhu 1 : 10 sme stanovili 40 % organických látok z celkovej hmotnosti navážky, pri výluhu 1 : 100 to bolo 67 % a obdobná hodnota sa dosiahla aj pri výluhu 1 : 250, čo predpokladáme, že je maximálne možné množstvo, ktoré sa môže uvoľniť do vody. Analýzy ropných látok stanovených ako NEL ukázali, že všetky výluhy obsahovali vysoký podiel NEL, vyluhovateľnosť bola od 12 do 17 % vzhľadom na obsah NEL v pôvodnej vzorke (tab.2).

Tab.2 Vyluhovateľnosť ropných látok stanovených ako nepolárne extrahovateľné látky

24 hodinový výluh (1 : 250)	Nepolárne extrahovateľné látky [mg.l ⁻¹]	Vyluhovateľnosť (vzhľadom na obsah NEL v pôvodnej vzorke) [%]
minerálna voda	175,1	17,0
destilovaná voda	122,4	11,9
pitná voda	156,5	15,2

Záver

Analýza rizika gudrónových skládok odpadov je veľmi komplexný proces hodnotenia, kde významnú úlohu zohráva sledovanie transparentných ciest možnej kontaminácie povrchových a podzemných vôd. Dôsledná analýza vylúhovateľnosti v rôznych kvapalinách môže s prihliadnutím na konkrétne podmienky vhodne doplniť sledovanie migrácie kontaminantov. Na základe laboratórnych výsledkov možno považovať gudrónové odpady vyskytujúce sa na oboch sledovaných skládkach za veľmi rizikové a agresívne. Stykom zrážkovej alebo podzemnej vody s uloženým odpadom sa uvoľní značný podiel organických látok (cca 65%). Z tohto množstva sa rozhodujúca časť vyluhuje do 24 hodín. Rozpustnosť gudrónových odpadov sa zvyšuje s riedením, zistený bol tiež podstatný vplyv teploty. Riziko kontaminácie ropnými látkami je umocnené hydrogeologickými vlastnosťami podložného dolomitického komplexu s rýchlym obehom podzemných vôd a redukovanými filtračnými vlastnosťami (8).

Literatúra

1. TÖLGYESSY, J., PIATRIK, M.: *Ochrana prostredia v priemysle II. Zúžitkovanie a zneškodňovanie tuhých odpadov*. Bratislava : STU, 1991, s. 93.
2. KURAŠ, M. et al. : *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. Praha : VŠCHT, 1994, s.101-102.
3. TVRDÝ, J. et al.: Využití metody minerální stabilizace při sanaci skládek ropných kalů a dehtů. - *EKO - ekologie a společnost*, 9, 5/98.
4. <http://www.diamo.cz/hpyt/hp2002/historie/2001/sekce/sanace/05/S5>, 20.9.2003. BĚLOHRADSKÝ, J., TYLČER, J.: Přístup k sanaci lagun DIAMO v Ostravě.
5. Petrochema Dubová a.s.: Tvorba a ochrana životného prostredia v akciovej spoločnosti Petrochema Dubová, 1999. s. 25.
6. MARTIN, J. H., SIEBERT, A. J., LOEHR, R. C.: Estimating oil and grease content of petroleum-contaminated soil. In: *Journal of Environmental engineering*, vol. 117, 1991, no. 3, s. 293.
7. STN 83 0540, časť 8 (1984): Stanovenie oxidovateľnosti dichrómanom CHSKCr. Praha : Vydavatelství Úřadu pro normalizaci a měření, 1984.
8. LADOMERSKÝ, J., SAMEŠOVÁ, D.: *Environmentálne impakty analýzy ropných látok*. Vedecká štúdia. Zvolen : Vyd. TU, 2001, s.82.
9. SAMEŠOVÁ, D., TÖLGYESSY, J., PIATRIK, M.: *Hazardous waste management in a petrochemical plant*. In: Miroslav Medved et al.: Applied environmental chemistry. Leonardo da Vinci Programme SK/99/1/084125/PI/I.1.1.A/FPI. Banská Bystrica : UMB, 2001, p.118.