

Zneškodňování ropných kontaminací

1. Úvod. Ropa, geneze ropy.



Copyright

Volně přístupný materiál určený především pro studijní účely.
Používejte pouze s citací zdroje.

*Those materials are open source.
Copy it, adapt it, use it
– but acknowledge the source!*

Milan Geršl

Brno, 2015

ÚZPET, Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně

Mgr. Milan Geršl, Ph.D.

Geochemie, chemostratigrafie, geochemické laboratorní metody, plynová chromatografie

Od r. 2013 Mendelova univerzita

Soudní znalec

- specializace: geochemie plynů, geneze plynů, úniky plynů a kapalin
- specializace: hydrogeologie
- specializace: geochemie, průzkum kontaminace horninového prostředí a podzemních vod
- Obor: sport, specializace: speleologie

Význam studia kontaminací – Zdroje

Jsme kriticky závislí na zemských zdrojích, abychom mohli udržet „moderní život“ potřebujeme mnoho zdrojů (horniny, minerály, kovy, energie, půda, voda).

Zemské zdroje jsou omezené. Některé z nich jsou obnovitelné, jiné neobnovitelné.

Se zdroji je možné nakládat šetrně. V dohledné budoucnosti pravděpodobně nevyčerpáme zdroje (výzkum, nové technologie). Omezujeme jejich dostupnost pro další generace.



http://cloud.globalgiving.org/pfil/7109/Handdug_Well2_Grid7.jpg
14.03.2011



Jámový důl na měď Bingham v Utahu (4 km průměr, 800 m hloubka).
Geršl, 2009

Význam studia kontaminací – Zdroje

První listopad roku 2011 se stal dalším mezníkem nejen pro lidstvo, ale i pro celou planetu

Zemi. Tímto datem dle Organizace spojených národů dosáhl počet obyvatel sedm miliard lidí.



http://cloud.globalgiving.org/pfil/7109/Handdug_Well2_Grid7.jpg
14.03.2011



Jámový důl na měď Bingham v Utahu (4 km průměr, 800 m hloubka).
Geršl, 2009

Význam studia kontaminací

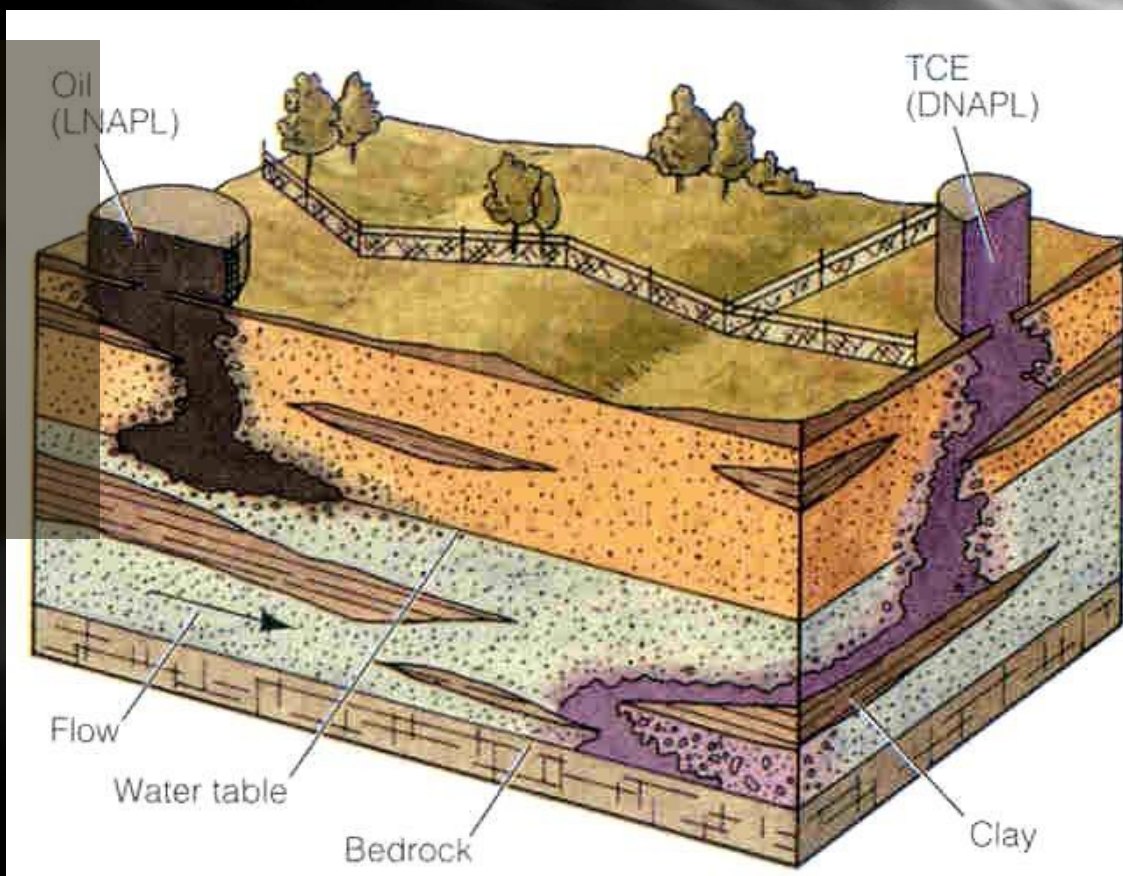
Surovina

Zemědělská půda

Životní prostředí = místo pro život

Ekonomika – cena – zisk

Morální vlastnosti

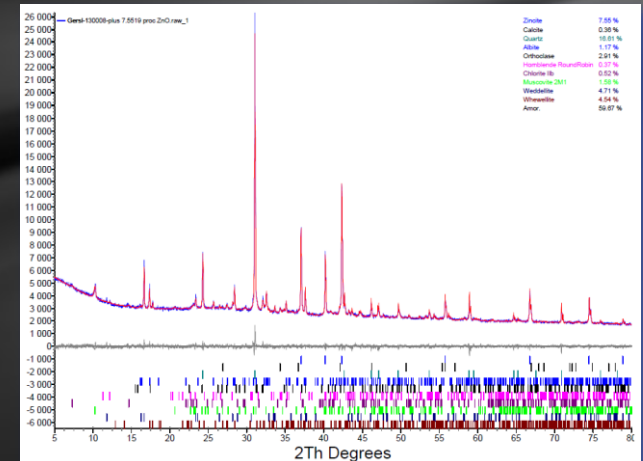
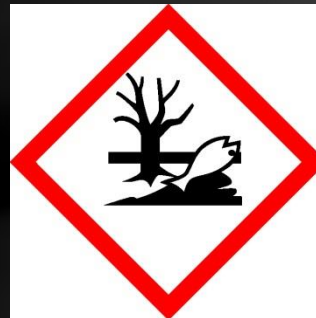


Ropa ... výuka ... a co s tím???



Oproti modernímu trendu „vědět, kde informaci najít“ je často nutné již informací mít a správně ji vyhodnotit a použít pro řešení situace.

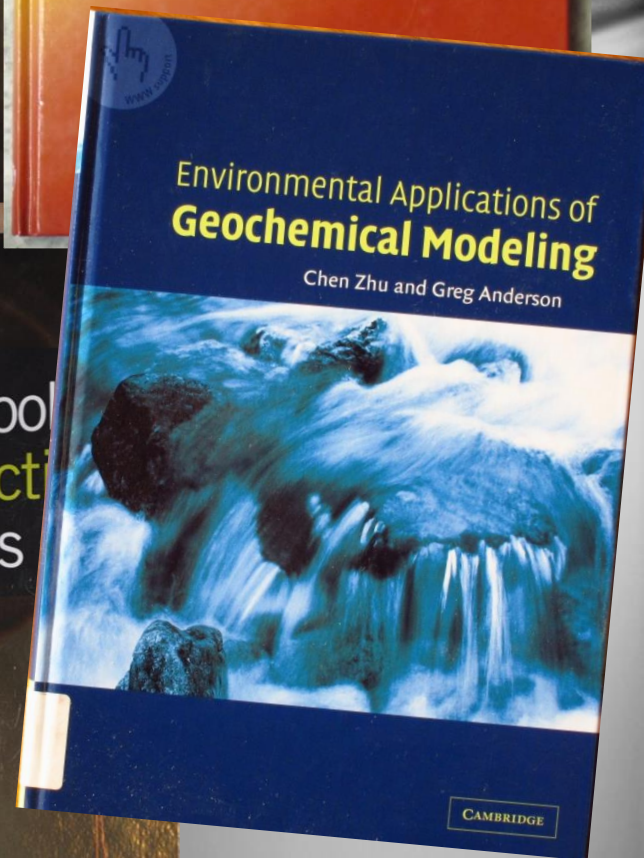
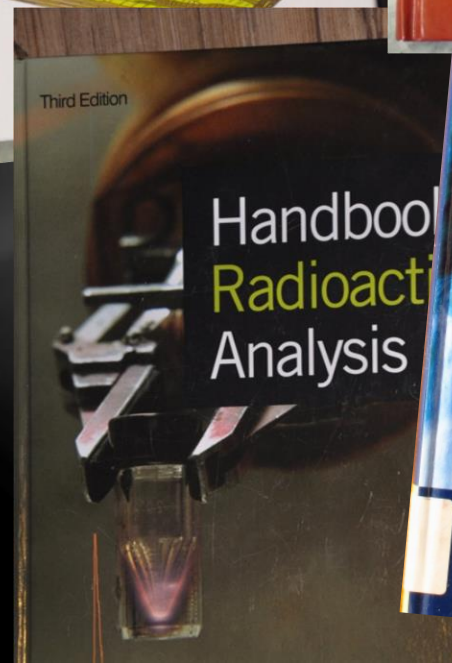
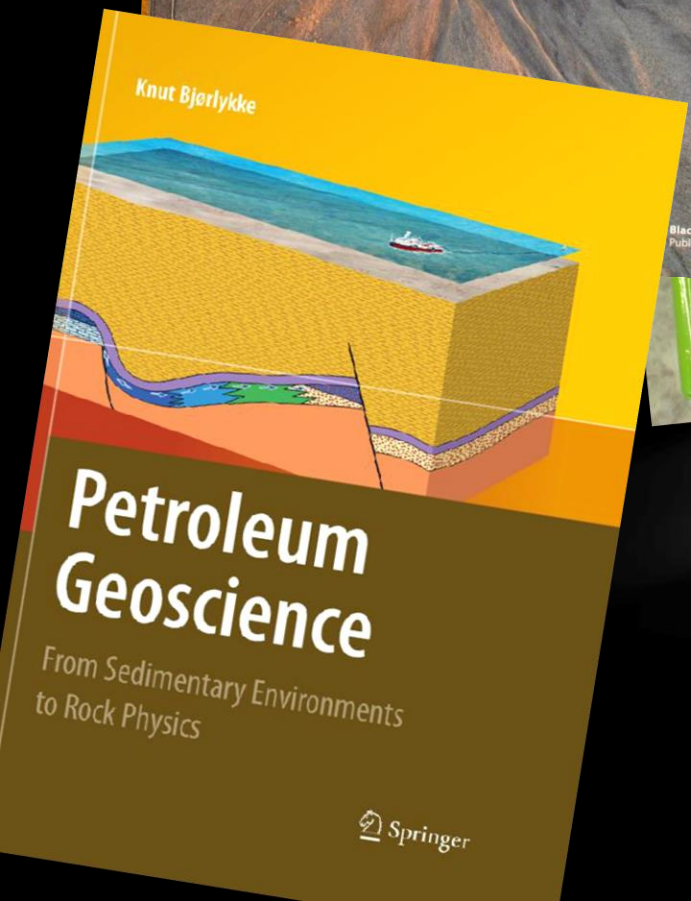
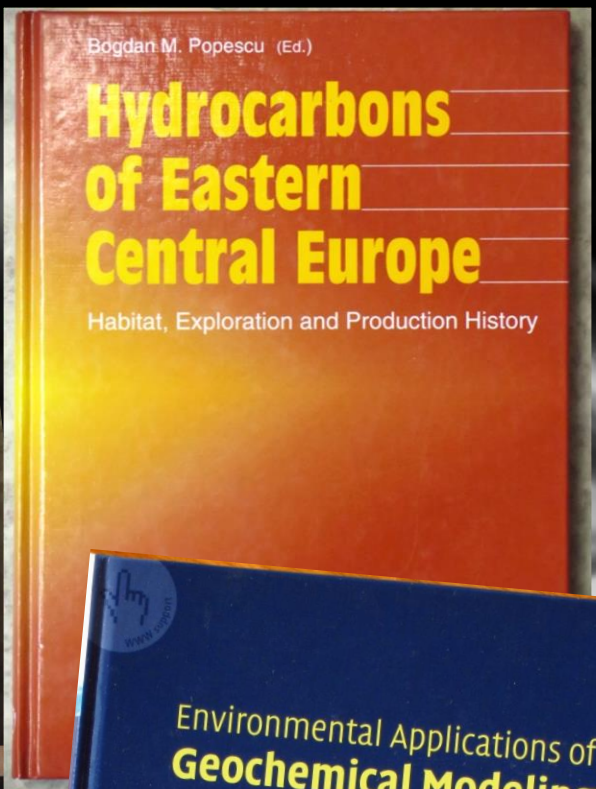
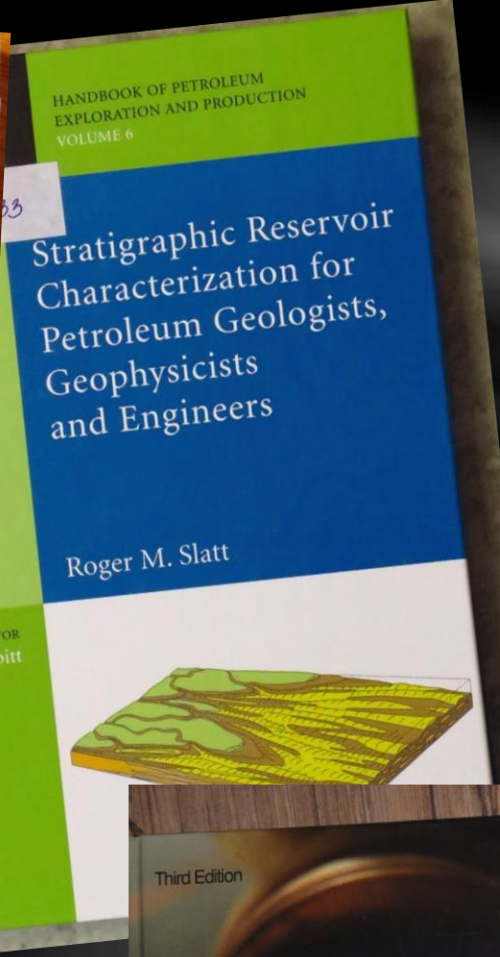
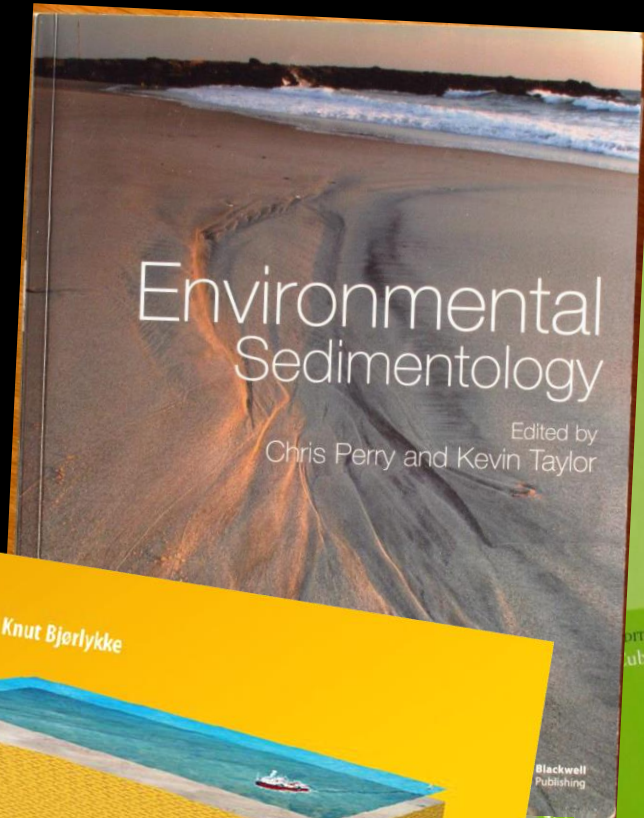
Ropa ... výuka ... a co s tím???



Informace bez interpretace, využití a řešení se hodí do vědomostních soutěží, nikoliv do praxe.

**Bůh zajisté není tak chudý,
aby nemohl půjčit každému poutníkovi
jeho vlastní duši.**

Miroslav Nevrlý



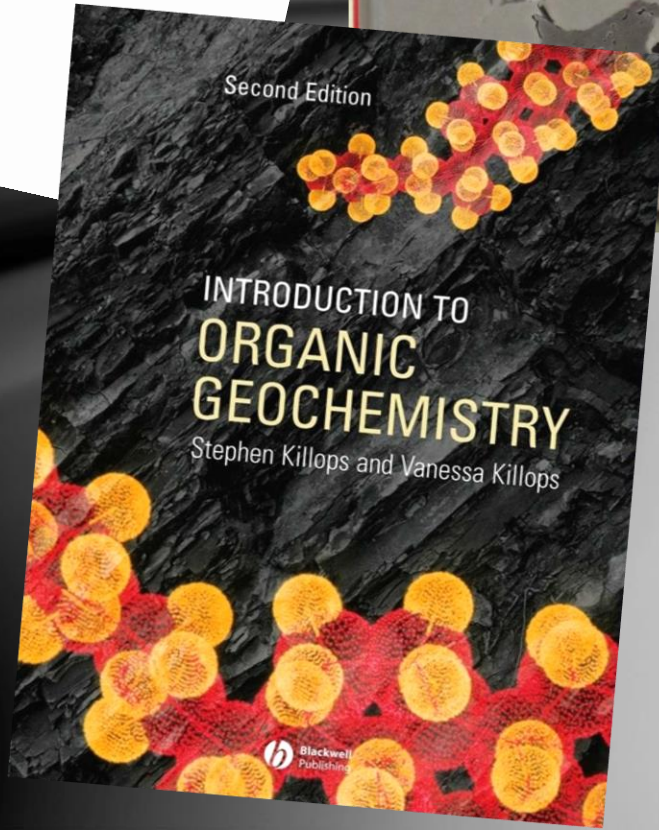
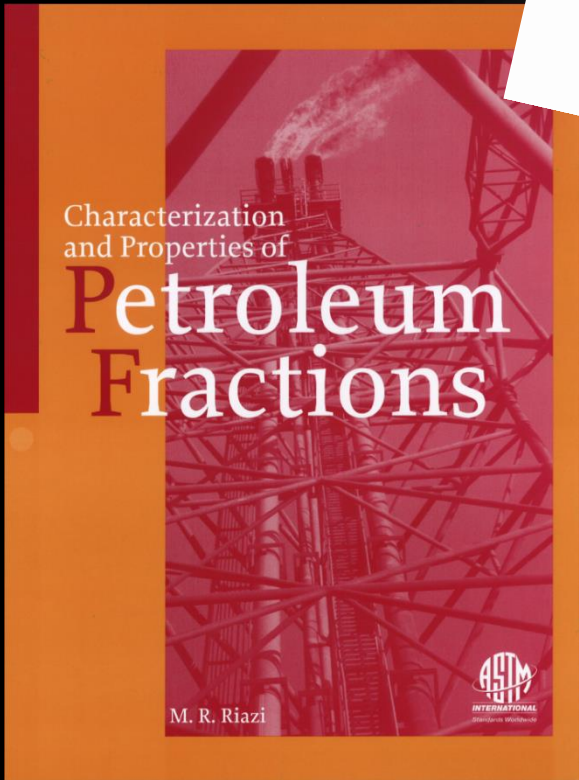
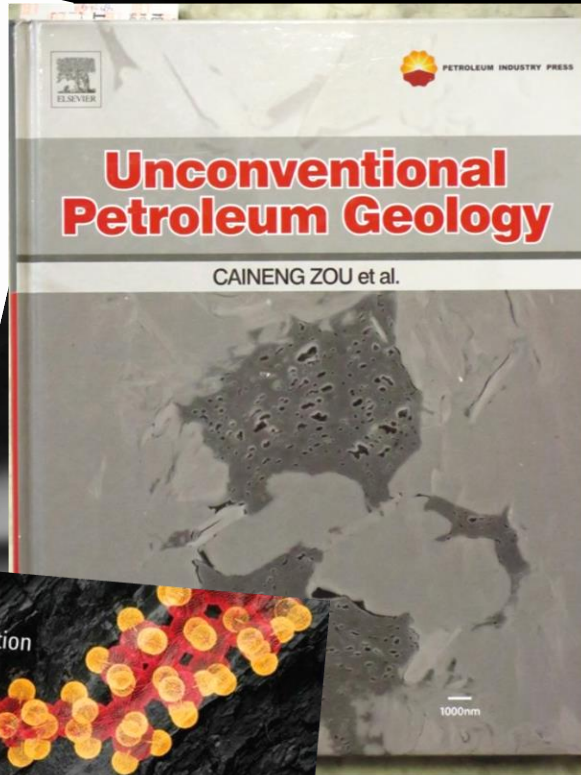


VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE

ZÁKLADY ZPRACOVÁNÍ A VYUŽITÍ ROPY

Doc. Ing. Josef Blažek, CSc.
Doc. Ing. Vratislav Rábl, CSc.

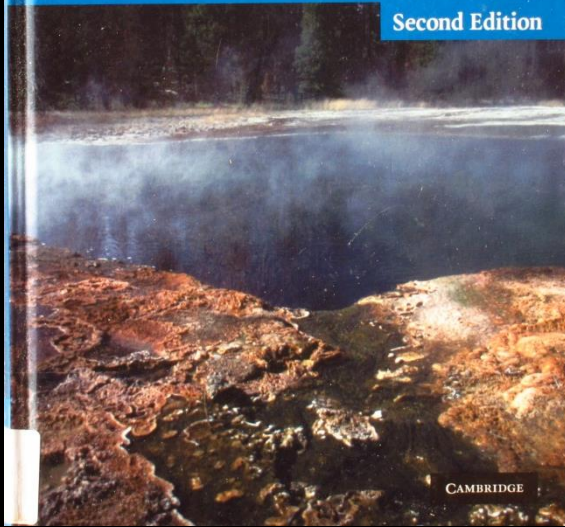
PRAHA
2006



Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling

Craig M. Bethke

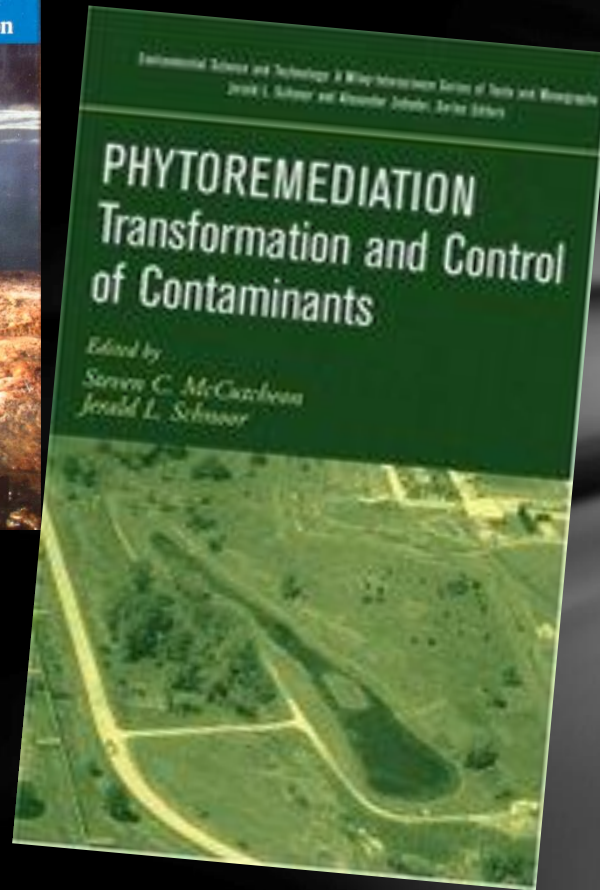
Second Edition



CAMBRIDGE

PHYTOREMEDIATION Transformation and Control of Contaminants

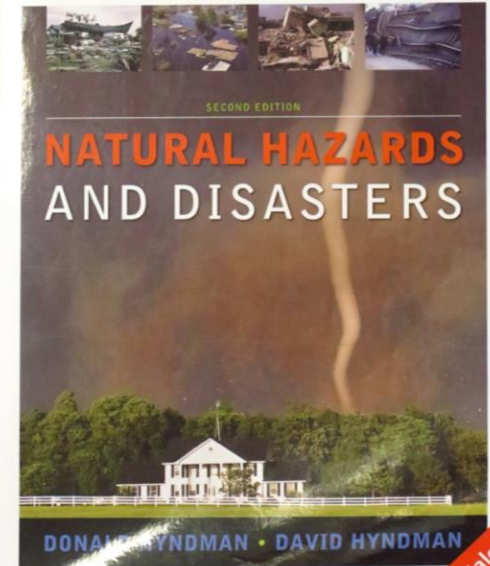
Edited by
Steven C. McCauley
Jerald L. Schnoor



INTERNATIONAL STUDENT EDITION

SECOND EDITION

NATURAL HAZARDS AND DISASTERS



DONALD HYNDMAN • DAVID HYNDMAN

Not for Sale in the
United States

**Má-li se zrodit město, dobří počtáři se najdou
vždycky. Jsou ale pouze služebníky. Postavíte-
li počtáře na první místo a budete čekat, až se
z jeho rukou začnou rodit města, žádné město
z písku nevyvstane. Počtář ví, jak se město
rodí, ale neví, proč.**

*Antoine de Saint-Exupéry
Citadela*

Ropa

Ropa je hořlavá kapalina, která se získává z podzemních ložisek. Starší označení pro tuto kapalinu bylo nafta. Dnes se název nafta (*správně motorová nafta*) používá pro pojmenování pohonné hmoty pro vznětové (*Dieselovy*) motory. Protože tím docházelo k záměně určité frakce za původní surovinu, bylo zvoleno označení **ropa** (*pochází z polštiny*).

Ropa je významným zdrojem energie, v roce 2005 pokrývala 36,4 % světové spotřeby energie. V České republice pokrývala ropa v roce 2005 cca 22 % spotřeby energie.

Z ropy se vyrábí především automobilové benziny, motorové nafty, suroviny pro petrochemický průmysl, letecká paliva, plynná paliva (topné plyny, propan-butan), mazací oleje, topné oleje, asfalty a ropný koks.

Geneze ropy

Geneze (vznik) ropy – existuje několik skupin teorií. Na konkrétních ložiscích může být obtížné určit, jak přesně ropa vznikala, protože nutným prvkem geneze je migrace vyvolaná působením tlaků a horotvorných procesů. Ropa se nachází ve značných vzdálenostech od místa vzniku (na rozdíl od uhlí).

Při migraci ropy horninami docházelo k adsorpci některých látek (chromatografické dělení)
působením vysokých teplot, katalýza minerály, radioaktivním zář.

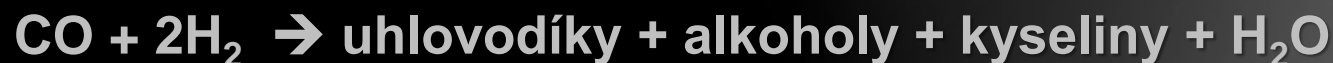
Lehké látky (plyny) → těkání, ochuzení
Těžší látky → štěpení (krakování)

Složení ropy v ložisku se výrazně liší od ropy původní.

Geneze ropy – anorganická teorie

Anorganická teorie – ropa vznikla z anorganických sloučenin, např. reakcí karbidů některých kovů s vodou. Důležitým při vzniku ropy by byl acetylen, který se tvoří rozkladem karbidu vápenatého. Karbidy kovů mohou vznikat působením alkalických kovů (Li, Na, K aj.) na uhličitany, které se běžně v zemské kůře nacházejí.

Anorganická t. má mnoho nedostatečně vysvětlených otázek.



Geneze ropy – anorganická teorie

Anorganická teorie – Ropa se mohla vytvořit reakcí oxidů uhlíku s vodní párou (obdoba tzv. Fischer-Tropschovy syntézy). Vznik uhlovodíků byl experimentálně prokázán. Teorie o kosmickém původu ropy, která vychází z poznatku, že atmosféra některých planet je složena z metanu a jeho homologů.

Jiné anorganické teorie spojují vznik ropy se sopečnou činností. Některé ropy se nalézají ve vyvřelých horninách (migrace???)

Fischer-Tropschova syntéza (*průmyslová výroba*)



Geneze ropy – organická teorie

Organická teorie – V ropě přítomnost sloučenin s podobnou strukturou jako mají sloučeniny vyskytující se v mikroorganizmech (např. porfyriny), které mají podobnou strukturu jako chlorofyl a přítomnost fosilních zbytků mikroorganismů v ložiscích ropy.

Ropa se většinou nachází v sedimentární horninách a výjimečně ve vyvřelinách. Ale, ropa do sedimentů nebo jiných hornin dostala až sekundárně v důsledku migrace.

Různé vlastnosti ropy se vysvětlují různým organickým materiálem, ze kterého ropa vznikla a odlišnými podmínkami při migraci a v rezervoárech.

Naprostě převažuje teorie organická.

Znalost geneze ropy umožňuje ropnou prospekci s větší účinností.

Geneze ropy – 1. sapropel

Organické teorie vzniku ropy předpokládají, že ropa vznikla z organismů, které žily ve slaných a smíšených (brakických) vodách. Obdobné organizmy, tj. mořské trávy, řasy, rostlinný a živočišný plankton, mikroplankton a bakterie, vznikají v obrovských množstvích i v současné době. Tyto organizmy se po odumření hromadily na dně zejména vnitrozemních moří a lagun, mísily se s anorganickými látkami, které se zde usazovaly, podléhaly hnilobě a vytvářely tzv. sapropel.



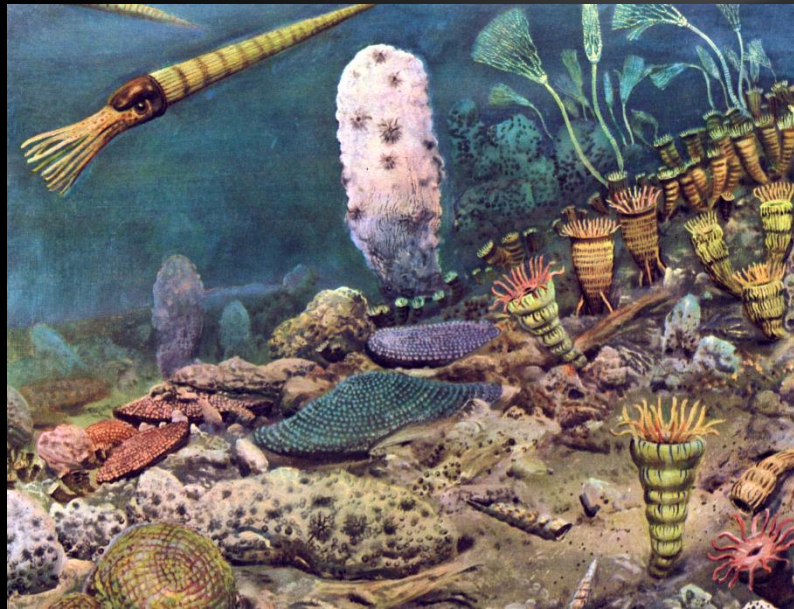
Prekambrické moře, sapropel



Sedimentační prostředí

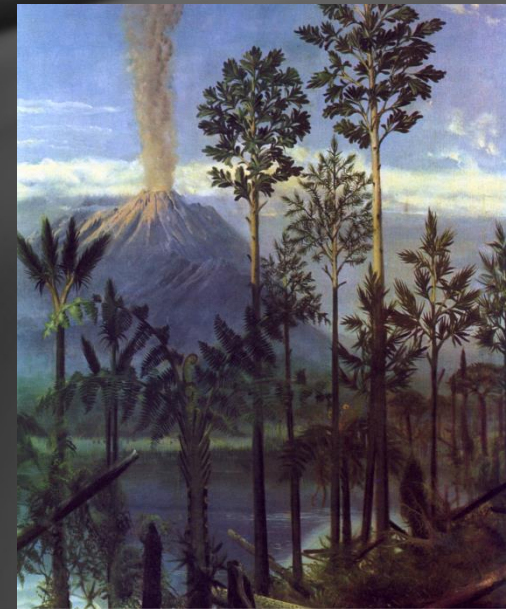
Mořské

Nízký obsah jílu, vysoký obsah křehkých minerálů (křemeny, živce, karbonáty)

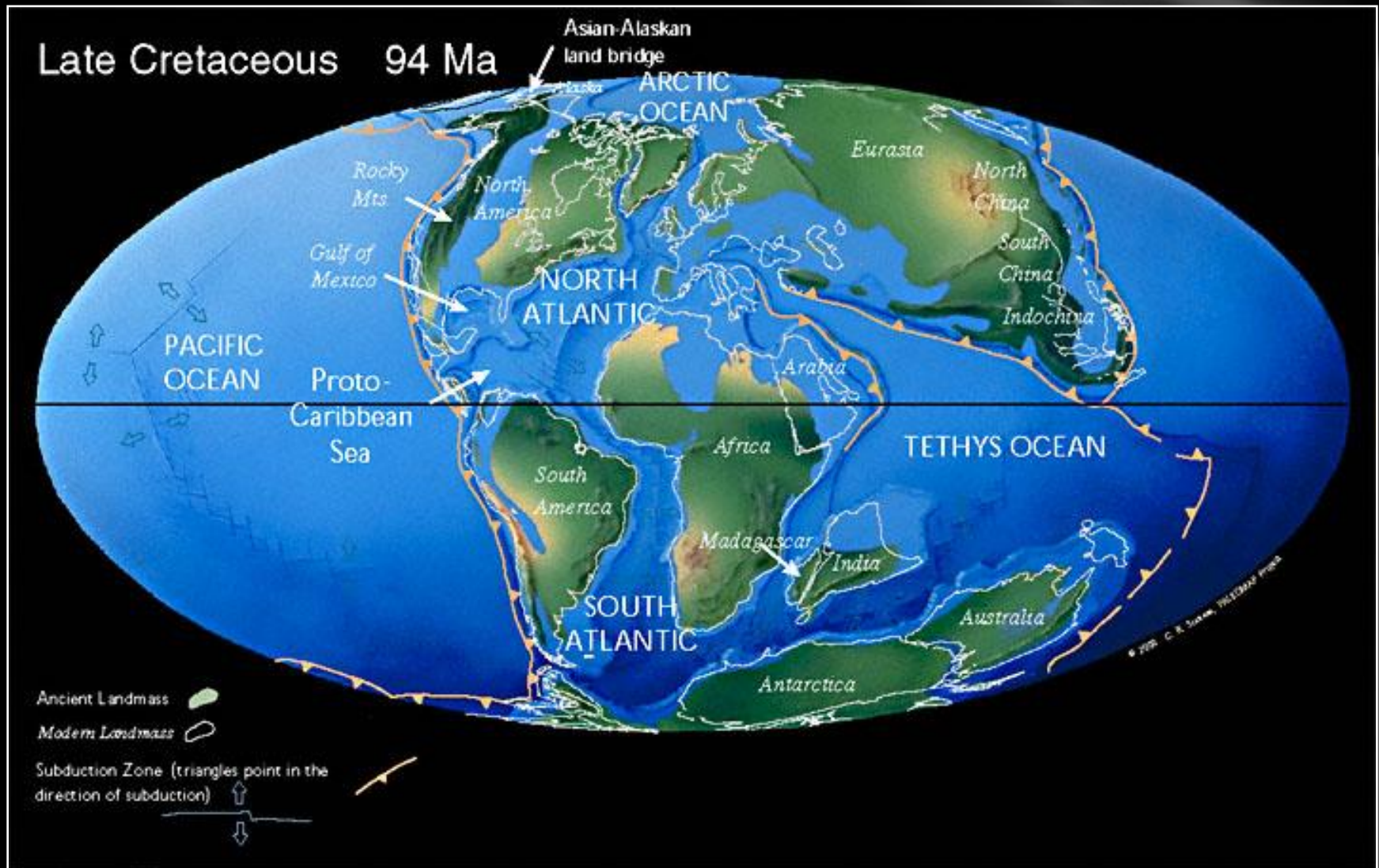


Terestrické

Lakustrinní, fluviální
Vysoký obsah jílu



Proč je ropa třeba v ... Texasu?



Geneze ropy – 2. diagenese

Diagenese je souhrn procesů probíhajících v mladých sedimentech v důsledku mikrobiální činnosti a chemicko-fyzikálních dějů. V malých hloubkách za téměř normální teploty a tlaku probíhají chemické pochody jako jsou polymerace a kondenzace organických sloučenin doprovázené snižováním jejich rozpustnosti ve vodě v důsledku ztráty hydrofilních skupin. V redukčním prostředí se působením anaerobních bakterií mění odumřelé mikroorganismy na plyny (metan, oxid uhličitý), vodu a ve vodě rozpustné látky, které se odplavily. Anaerobní bakterie, které se zde množí a také odumírají, obohacují sedimenty o další organické látky. Postupně tak za mnoho desítek tisíc až milióny let došlo na velké ploše k nahromadění vrstvy (metry až stovky metrů) anorganických sedimentů, které obsahovaly ve vodě a v organických rozpouštědlech nerozpustné vysokomolekulární organické látky, které se označují jako **kerogen**.

Organická hmota

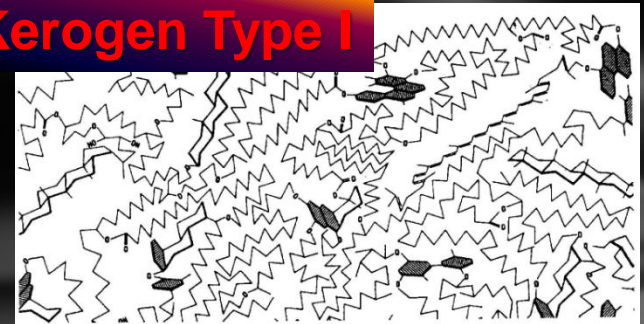
Typ kerogenu - určuje ropo-plynový potenciál

Kerogeny jsou polymerní organické látky, které se nacházejí v usazených horninách.

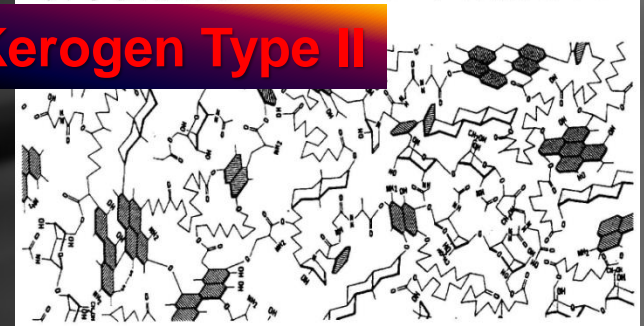
Jsou nerozpustné v běžných organických rozpouštědlech. Každá molekula kerogenu je jedinečná, protože se skládá z náhodné kombinace různých monomerů.

Podle teorie vzniku ropy se zbytky rostlin a mořských živočichů vlivem tepla a tlaku přeměnily nejprve na **kerogen**, ten pak na živice a ty nakonec na ropu a zemní plyn.

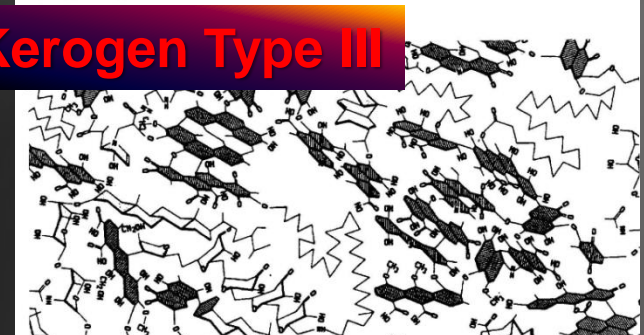
Kerogen Type I



Kerogen Type II



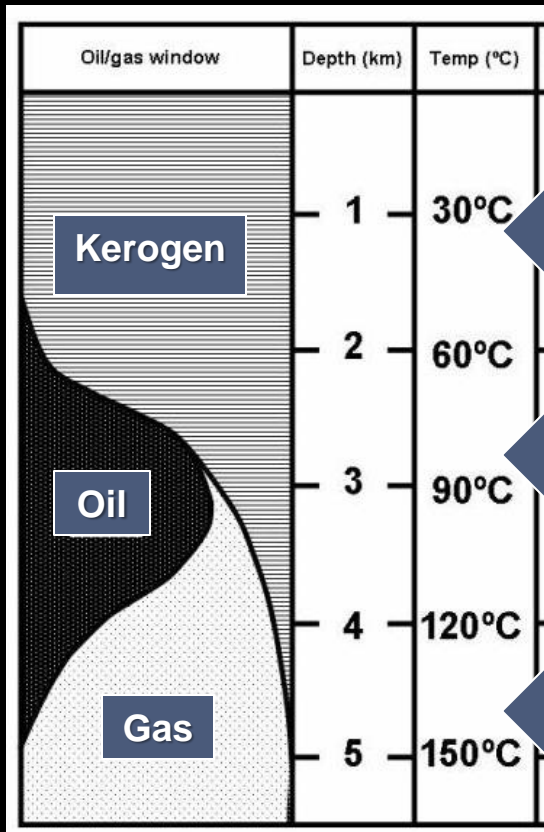
Kerogen Type III



Geneze ropy – 3. katageneze

Druhou vývojovou fází organických sedimentů je **katageneze**. Ta probíhá po pohřbení sedimentárních vrstev do hloubky několika kilometrů. Zde za teplot 50–150 °C (obvyklý geotermální gradient = hloubka 2–5 km) a při vysokém hydrostatickém (*litostatickém*) tlaku (hloubka 2–5 km hydrostatický tlak 20–50 MPa) dochází k přeměna kerogenu, který je nerozpustný v organických rozpouštědlech, na **bitumen**, který je rozpustný v některých organických rozpouštědlech (*benzen, toluen, chloroform apod.*). Tato přeměna probíhá v důsledku další eliminace funkčních skupin, cyklizace alifatických (acyklických) struktur, aromatizace cykloalkanických sloučenin, odštěpování alkylových substituentů apod. Při tom vznikají plynné uhlovodíky, oxid uhličitý, sulfan, voda atd. Také se uplatňuje katalytický účinek některých hornin, radioaktivní záření, příp. další vlivy. V konečném stadiu katageneze je vytvořena ropa v těžitelné podobě.

Geneze ropy – cooking



As Black Shale is buried, **it is heated**.

Organic matter is first changed by the increase in temperature into kerogen, which is a **solid** form of hydrocarbon

Around 90° C, it is changed into a **liquid** state, which we call oil

Around 150° C, it is changed into a **gas**

A rock that has produced oil and gas in this way is known as a **Source Rock**

Geneze ropy – 4. metageneze

Třetí vývojovou fází ložiska fosilních paliv je **metageneze**. Ta probíhá při vysokých teplotách působením magmatických a hydrotermálních vlivů. Při metagenezi dochází k další dehydrogenaci a aromatizaci organické hmoty. Kapalné uhlovodíky se přeměňují na v organických rozpouštědlech nerozpustné látky a plynné uhlovodíky, a nakonec vzniká až grafit a metan a **ložisko ropy v podstatě zanikne**.

Geneze ropy – 5. migrace

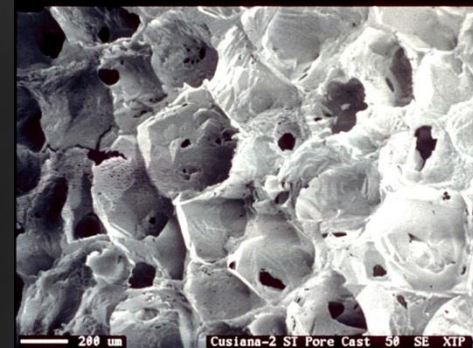
Ložiska ropy nejsou obvykle identická s místy jejího vzniku. Ropa vzniklá při katagenezi v mateřském sedimentu byla obvykle vytlačována z tohoto sedimentu do jiných propustných hornin, kde byla zachycena pod nepropustnou horninou (past, izolátor), nebo byla postupně vytlačena do moře, kde byla mikrobiologicky odbourána.

Protože migrovat mohou hlavně kapalné a plynné látky (nerozpustné látky mohou migrovat pouze ve formě disperze, tj. jemných částic rozptýlených v kapalině), nenachází se v nalezištích ropy obvykle mnoho nerozpustných organických látek.

Geneze ropy – 5. migrace

Migrace organických látek v sedimentech začala v důsledku nahromadění dalších hornin (příkrovy), které tlačily na podložní vrstvy sedimentů. Tím došlo ke stlačení usazených látek, zmenšení pórů mezi anorganickým materiálem a k vytlačování vody a organických látek z pórů. Organické látky migrovaly vrstvami sedimentu, až narazily na nepropustnou horninu, která je zadržela, a tím došlo k jejich nahromadění. Protože prakticky všechny póry a kapiláry podpovrchových vrstev zemské kůry jsou zaplněny vodou, vytěsňovaly zadržované organické látky z pórů těchto hornin vodu.

Pore Cast



$\varnothing = 9.7\%$
K = 1000mD

Geneze ropy – ropa nevzniká...

Reálně se v sedimentech se usazuje pouze nepatrná část organické hmoty vznikající rozkladem mikroorganismů, rostlin a živočichů, a pouze malá část této organické hmoty uložené v sedimentech se nakonec přemění na ropu. Většina organických látek podléhá **aerobnímu** rozkladu.

Velká část sedimentárních hornin obsahujících kerogen se nedostala do stádia katageneze a nalézá se v různé hloubce zemské kůry. Řada původně vzniklých ložisek ropy byla zničena v důsledku metageneze.

Sedimenty obsahující organické látky začaly vznikat záhy po rozšíření života na Zemi před více než 700 miliony let a vznikají dodnes.

Množství ropy vznikající v jednotlivých stádiích vývoje Země záviselo na podmínkách vhodných pro rozvoj mikroorganismů a na podmínkách příznivých pro rozklad mrtvých mikroorganismů v anaerobním prostředí.

Moře, aerobní prostředí



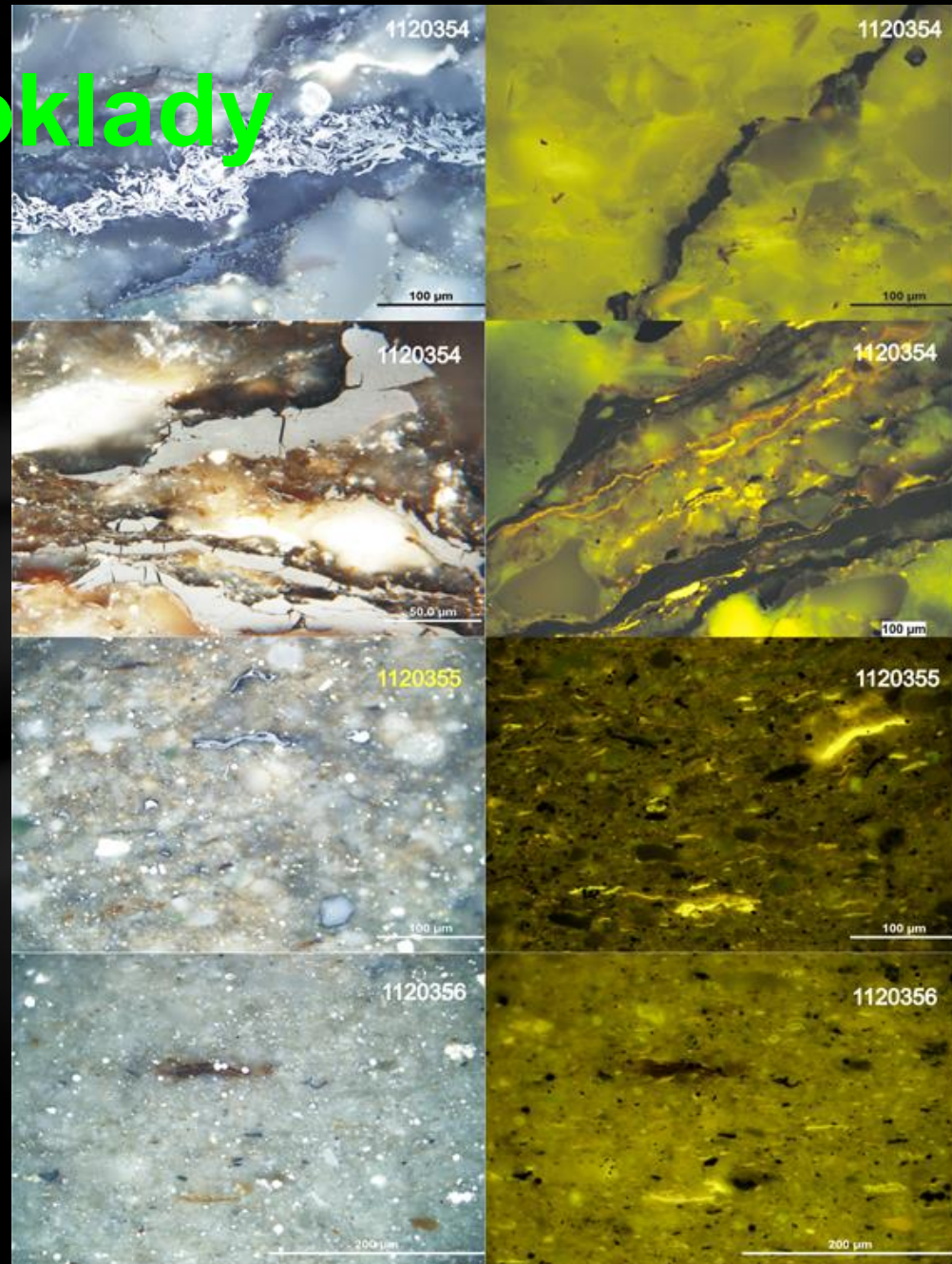
Výchozí předpoklady

Typ organické hmoty
*(fytoplankton,
zooplankton,
terestrické rostliny)*

Charakter sedimentačního prostředí

*(redukční, oxidační,
mořské, lakustrinní,
fluviální, deltové)*

Geologický vývoj



Organická hmota

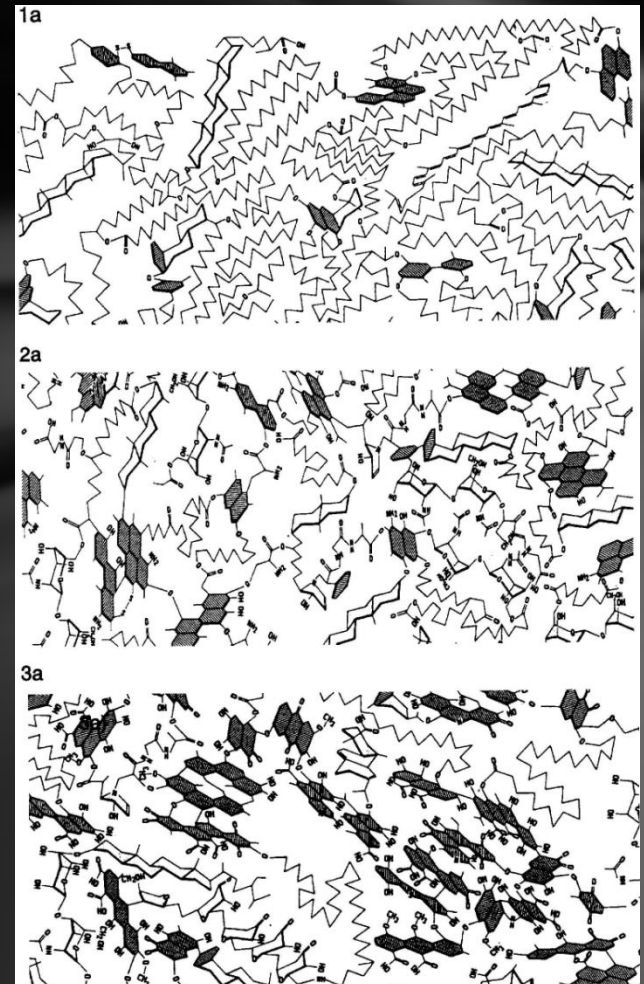
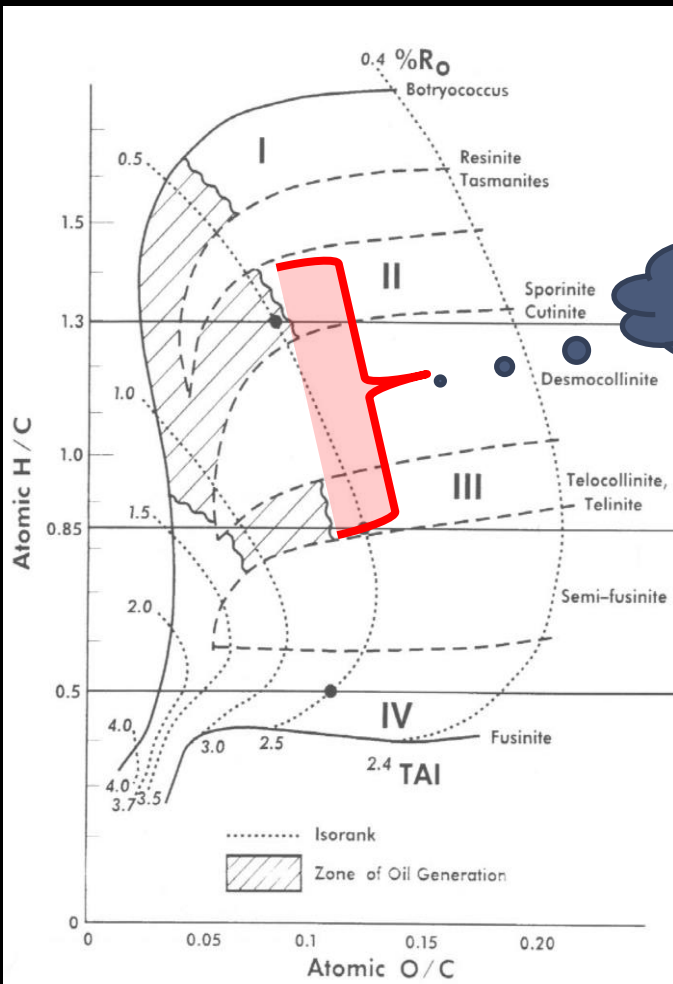
Typ kerogenu - určuje ropo-plynový potenciál

Kerogen Type I

PLYN

Kerogen Type II

Kerogen Type III



How are oil and natural gas formed?

Gene

