

Likvidácia ropného znečistenia horninových štruktúr pomocou metódy sanácie enzymatickým preparátom

Lubica Kozáková¹ a Erika Škvareková²

Liquidating Crude Oil Pollution of Rock Structures with the Aid of the Sanation Method by the Enzyme Preparation

Crude oil substances and substances contaminated thereby belong to the wide-spread sort of dangerous waste. In last years a special technology was developed by which natural non-bacterial enzymes of the hydrolase type are isolated and produced. Their special mixture is able to split crude oil, oils and their products.

The principle of this method is that an aqueous solution of enzymes is applied in the contaminated environment. This solution has two effects – it leach and simultaneously degrade-decompose the rock background..

This biodegradation method has been succesfully in removal a contaminated railway gravel and locomotive grained background.

Key words: *crude oil substances, non-bacterial enzymes, rock structures.*

Úvod

Medzi najrozšírenejší druh odpadu, ktorý je zaraďovaný medzi nebezpečný odpad, patria ropné látky a materiály kontaminované ropnými látkami. Ropné látky sa v mnohých prípadoch dostávajú do životného prostredia a v dôsledku toho môžu spôsobiť v ňom výrazné škody. Dôkazom toho sú kontaminované oblasti v okolí podnikov, skládok a následne kontaminované podzemné a povrchové vody.

V posledných rokoch bola vyvinutá špeciálna technológia, pomocou ktorej sa izolujú a vyrábajú prírodné, nebakteriálne enzýmy typu hydroláz, ktorých špeciálna zmes je schopná štiepiť ropu, oleje a ich produkty, ale aj polyaromatické uhľovodíky (NEL), polychlorované bifenyly (PCB), alebo látky typu DDT a iné kontaminanty.

Pokiaľ ide o samotné enzymatické preparáty, tie sú vyrábané na báze nebakteriálnych enzýmov s vysokou dekontaminačnou účinnosťou, ktorých získavanie je chránené patentom u nás aj v zahraničí. Použitie enzymatických preparátov nezanecháva sekundárnu kontamináciu terénu, ako je to v prípade použitia baktérií, nakoľko enzýmy sú samodeštruktúrne a nezanechávajú ekologicky alebo zdravotne nežiaduce zvyšky.

Aplikácia enzýmov pri dekontaminácii horninového prostredia, antropogénnych materiálov, stavebných prvkov a technologického zariadenia znečistených ropnými látkami a inými kontaminantmi je komplexne prepracovaná a tvorí technologicky ucelený postup, ktorý je obsiahnutý v know – how firmy, ktorá túto metódu využíva v praxi, (Poľák, 2001).

Táto sanačná metóda do značnej miery odstraňuje nedostatky bakteriálnych biologických a fyzikálno-mechanických sanačných metód.

Podstata metódy spočíva v tom, že do znečisteného prostredia sa aplikuje vodný roztok enzýmov. Tento pôsobí dvojakým spôsobom, pretože ropné látky z horninového prostredia vyluhuje a zároveň ich degraduje – rozkladá.

Výsledky sanačných zásahov zabezpečujú environmentálne požadovaný stav podľa v súčasnosti platnej legislatívy (Vyhláška 284/2001 Z)

Základný princíp metódy sanácie enzymatickým preparátom (ENZYMMIX)

Metóda dekontaminácie spočíva v aplikácii vodného roztoku enzymatického preparátu, čo je vlastne špeciálna zmes hydrolitických enzýmov živočíšneho pôvodu obsahujúca proteolitické, lipolytické a amylolytické enzýmy v určitom, presne vyváženom pomere, pitnej vody, tiomersalu a pomocných látok na báze samorozkladných tenzidov, etoxylovaných vyšších mastných alkoholov. Konečným produktom dekontaminácie ropných látok sú uhľovodíkové reťazce dĺžky C3 až C7 a v konečnom slede CO₂ a voda. Keďže enzýmy neobsahujú oxidázy, iba hydrolázy, v žiadnom prípade sa netvorí glyceríny a in podobné látky, t.j. látky, ktoré by boli pre životné prostredie environmentálne nevyhovujúce.

¹ Ing. Lubica Kozáková, Fakulta BERG TU v Košiciach, Katedra mineralurgie a environmentálnych technológií, Park Komenského č. 19, Košice, Slovensko, Tel.: +421 55 602 29 69, lubica.kozakova@tuke.sk

² Ing. Erika Škvareková, PhD., Fakulta BERG TU v Košiciach, Katedra ropného inžinierstva, Park Komenského č. 19, Košice, Slovensko, Tel.: +421 55 602 31 48, erika.skvarekova@tuke.sk

Pri premývání kontaminovanej zeminy čistou vodou dochádza k odstraňovaniu len tých ropných látok, ktoré sú vo vode rozpustené. Použitím vody s nízkym obsahom enzymatického preparátu dochádza k zníženiu medzifázového napätia medzi ropnou látkou a prostredím, čím sa uľahčuje prestup ropných látok do vody. Naviazaním ropných látok na povrchové aktívne látky sanačného roztoku je zaistené odstránenie ropných látok spolu s čerpanou vodou zo znečistenej zeminy. Zároveň zvyškové ropné látky (kontaminanty) sú enzymaticky degradované. Periodickým pridávaním enzymatického preparátu sa zvyšuje koeficient rozpustnosti ropnej látky vo vode a úroveň degradácie kontaminantu. Následne sa zvyšuje účinnosť celého sanačného postupu. Koncentrácia sanačného roztoku sa stanovuje v závislosti od priepustnosti hornín a koncentrácie znečistenia (Polák, 2001).

Využitie metódy sanácie enzymatickým preparátom

- Sanačná metóda enzymatickým preparátom (ENZYMMIXU) môže byť využívaná pri likvidácii akéhokoľvek ropného znečistenia horninových štruktúr, antropogénnych materiálov, spevnených plôch, technologického zariadenia a pod. S výhodou môže byť použitá na lokalitách a v miestach, kde sa z rôznych dôvodov (zástavba, inžinierske siete, manipulačné plochy, betónové plochy a pod.) nemôže vykonať odťazenie a odvoz kontaminovaného materiálu na iné miesto a v konečnom dôsledku vzhľadom na použitú metódu ani nemusí.

Podľa nám doteraz známych a overených skutočností, enzymatická metóda sanácie môže byť využitá pri:

- dekontaminácii zemín a podzemných vôd,
- čistení zásobných nádrží, tankov a potrubí, pri dekontaminácii a čistení technologických zariadení a výrobných liniek znečistených ropnými látkami a tukmi, (Polák, 2001)
- dekontaminácii železničných štrkových lôžok a antropogénnych materiálov,
- dekontaminácii pevných a spevnených plôch,
- dekontaminácii betónov a stavebných prvkov,
- čistení odpadových vôd.

Výhody používania metódy sanácie enzymatickým preparátom

Medzi hlavné výhody tejto metódy patria:

- efektívne odbúravanie kontaminantov typu ropných látok, polyaromatických a chlórovaných uhlíkovodíkov, polychlórovaných bifenylov, merkaptánov, fenolov, organických masťô,
- možnosť cieleného nasadenia enzýmov podľa rozsahu, množstva a druhu kontaminantov,
- vykonávanie sanačných prác enzymatickým preparátom, prevažne „*in situ*“,
- využitie pri zamorení pevných plôch (betónové plochy, zastavané plochy a pod.), keď sa toto postihnuté územie skrúpa zmesou enzýmu a vody, kde prenikajúce enzýmy štiepia ropné látky „*in situ*“,
- samodeštrukčnosť a nezanechávanie po sebe nežiadúcich zvyškov v sanovanom prostredí,
- rýchlosť, efektívnosť, konečnosť a čo je hlavné, aj nižšia finančná náročnosť ako pri doteraz používaných metódach (Polák, 2001)., pri odbúravaní kontaminantov typu ropných látok v pevných aj tekutých substrátoch.

Dekontaminácia zemín a horninového prostredia

Podľa rozsahu znečistenia, podmienok prostredia a pod. sa pristupuje buď k enzymatickej dekontaminácii zemín a horninového prostredia v podmienkach „*in situ*“ alebo „*ex situ*“.

Pri enzymatickej degradácii „*in situ*“ je kontaminovaná zemina (a podzemná voda) ošetrená priamo na lokalite bez jej odťazenia a podľa polohy je kontaminant degradovaný buď v *nesaturovanej* (nad hladinou podzemnej vody), alebo v *saturovanej* zóne (pod hladinou podzemnej vody). Táto technológia môže byť využívaná na lokalitách a v miestach, kde sa z rôznych dôvodov (zástavba, inžinierske siete, manipulačné plochy, betónové plochy a pod.) nemôže vykonať odťazenie a odvoz kontaminovanej zeminy na iné miesto a v konečnom dôsledku vzhľadom na použitú metódu ani nemusí.

Pri enzymatickej degradácii „*ex situ*“ je kontaminovaná zemina odťazená a je ošetrená na špeciálnom zariadení alebo špeciálnymi postupmi a to buď v mieste znečistenia (on side), alebo je dopravovaná mimo areál, kde je ošetrená (off side) (Vyhláška 284/2001 Z).

Dekontaminácia zemín a horninového prostredia nesaturovanej zóny „in situ“

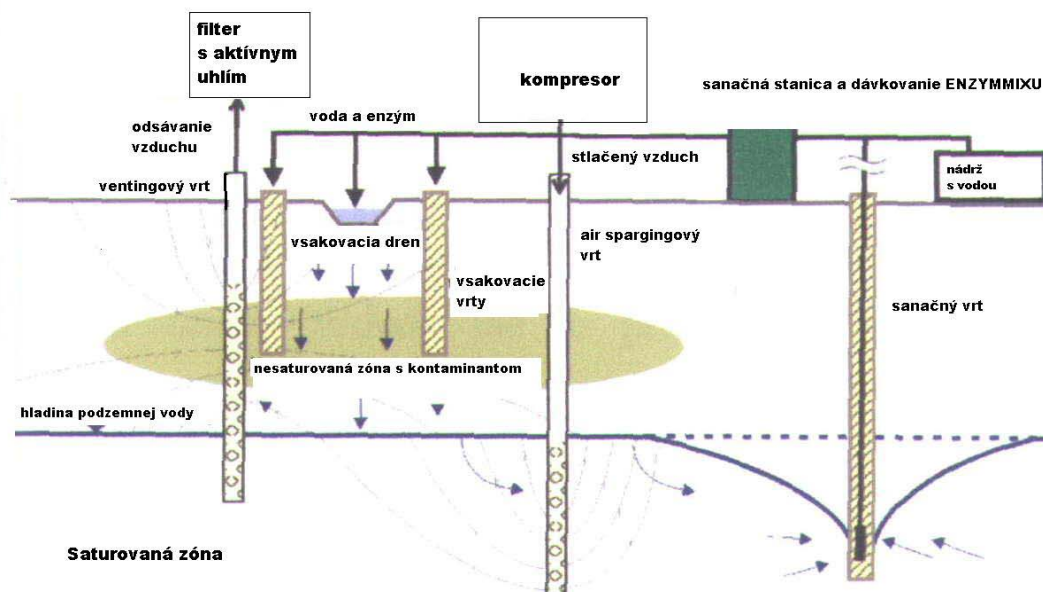
Nesaturovaná zóna (nad hladinou podzemnej vody) je tvorená materiálom pevnej, kvapalnej a plynnej fázy. Pevná matrica je tvorená predovšetkým časticami ílu, piesku a prachu, ktorých chemické zloženie predstavujú majoritne oxidy hliníka, železa, silikáty a huminové látky. Táto pevná matrica prichádza do styku s organickými zbytkami, vzduchom a vodou, pričom množstvo vody v póroch závisí na štruktúre a type pôdnych častíc.

Dažďová voda sa vplyvom gravitácie pohybuje smerom dole, kde sa skôr alebo neskôr stane súčasťou podzemnej vody v saturovanej zóne. Pri enzymatickej degradácii zameranej na nesaturovanú zónu sa saturácia enzýmami vykonáva najčastejšie zasakovacími lagúnami, drénmi alebo vrtmi. Roztok vody s enzýmami, ktorý prechádza horninovým prostredím, kontaminant rozkladá - dekontaminuje a časť vyplavuje. Podzemná voda znečistená kontaminantom je odčerpávaná systémom sanačných vrtov a následne čistená v sanačnej stanici.

Samotná aplikácia môže byť vykonávaná niekoľkými spôsobmi. Ak je pôda dobre priepustná, využívajú sa drény, lagúny, vrty a studne (obr. 1), pokiaľ ide o ílovité, málo priepustné zeminy, je potrebné využiť okrem vrtov a studní tiež zavádzacie priekopy v kombinácii s použitím hydrotlakového plošného vstrekovania. Typ aplikácie teda môže byť pre každú lokalitu rozdielny.

Množstvo, koncentrácia a teplota sanačného, resp. dekontaminačného roztoku enzymatického preparátu sa aplikuje podľa vstupných kontaminačných koncentrácií, druhu znečisťujúcej látky a geologických a hydrogeologických vlastností horninového prostredia. Ako zdroj vody sa spravidla využíva dekontaminovaná podzemná voda zo sanačných vrtov, alebo v prípade malých výdatností zvodnelého kolektora sa voda dováža.

Pre zvýšenie účinnosti enzymatickej degradácie kontaminantov a urýchlenie sanačného zásahu je technológia doplnená o systém vzduchových drénov pre použitie „air spairkingu“ a „ventingu“. V priebehu sanačného zásahu sa pravidelne vykonáva odber vzoriek na stanovenie stupňa kontaminácie a teda účinnosti sanačného zásahu. Na základe výsledkov monitoringu sa upresní ďalší postup, resp. ukončenie sanačných prác (Polák, 2001).

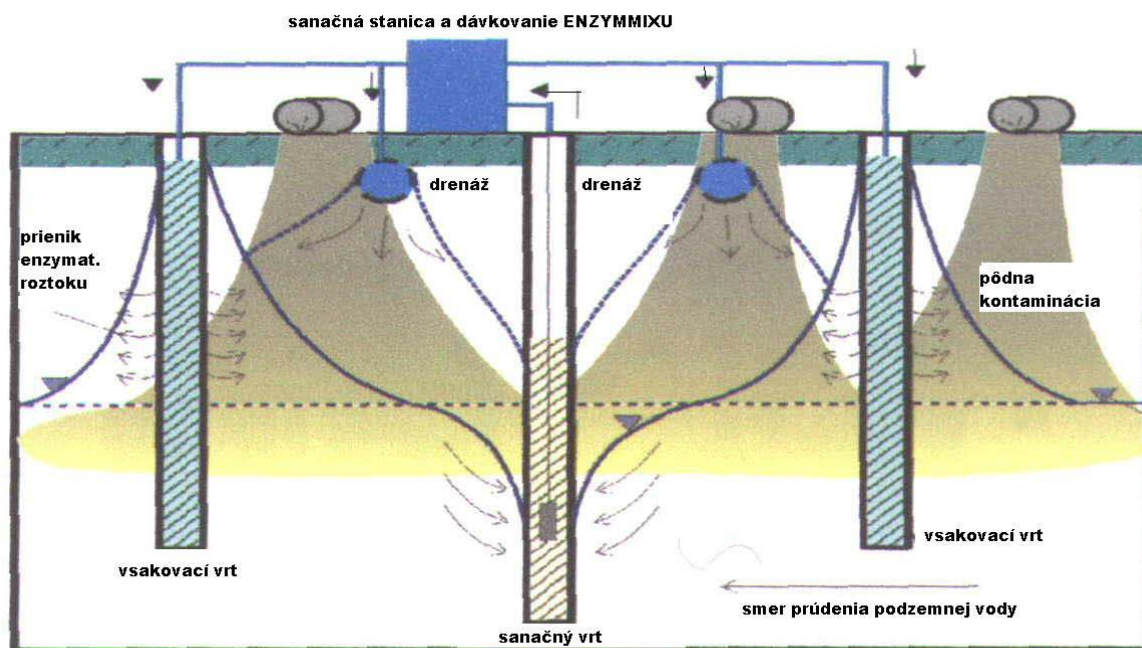


Obr. 1. Základná schéma dekontaminácie nesaturovanej zóny „in situ“
Fig. 1. Basic plan of decontamination nonsaturation area „in situ“

Dekontaminácia zemín a horninového prostredia saturovanej zóny „in situ“

Saturovaná zóna je tá časť regolitu, kde 100 % objemu pórov je vyplnených vodou a zemný vzduch nie je prítomný. Pokiaľ je množstvo podzemnej vody v saturovanej zóne ekonomicky významné, je možné túto vrstvu nazývať zvodňa. Podzemná voda sa pohybuje v smere hydraulického gradientu. Na rozhraní saturovanej a nesaturovanej zóny je hraničná oblasť tzv. zóny vztlínania. Jej hrúbka závisí na veľkosti pôdnych častíc. Pri technológiách zameraných na saturovanú zónu je treba využiť pre zavedenie enzýmov sústavu nalievacích resp. vsakovacích vrtov alebo drénov, čerpanú vodu zo sanačných vrtov na povrchu čistiť v sanačnej stanici a vracat

späť. V prípade kontaminácie saturovanej zóny je spravidla kontaminovaná aj nesaturovaná zóna horninového prostredia vo vyšších vrstvách, takže nie je možné oddeliť ich dekontamináciu (obr.č.2). (Polák, 2001).



Obr. 2 Základná schéma dekontaminácie saturovanej zóny „in situ“
Fig. 2 Basic plan of decontamination saturation area „in situ“

Dekontaminácia zemín a iného materiálu „ex situ“

Pri enzymatickej degradácii „ex situ“ (obr.3) je kontaminovaná zemina alebo iný kontaminovaný materiál (kontaminované sutiny, stavebné kontaminované navážky, betónové sutiny, makadam a pod.) odťažená a je dekontaminovaná na špeciálnom zariadení alebo špeciálnymi postupmi a to buď v mieste znečistenia na dekontaminačnej ploche (on side), alebo je dopravovaná mimo areál, kde je následne ošetrovaná (off side).

Princíp metódy je nasledovný:

Na vhodnom mieste sa vybuduje izolovaná, orgánmi štátnej správy schválená dekontaminačná plocha. Tesniace vrstvy zabráňujú vnikaniu ropných látok mimo ňu. Izolovaná plocha musí byť vyspádovaná a po obvode opatrená zachytými rigolmi, ktoré vyúsťujú do zbernej nádrže. Zberná nádrž plní dvojakú funkciu. V prvom rade je to zachytávanie samovoľne odtekajúceho kontaminantu a v druhom zachytávanie prebytočnej zmesi vody a enzymatického roztoku použitého pri dekontaminácii.

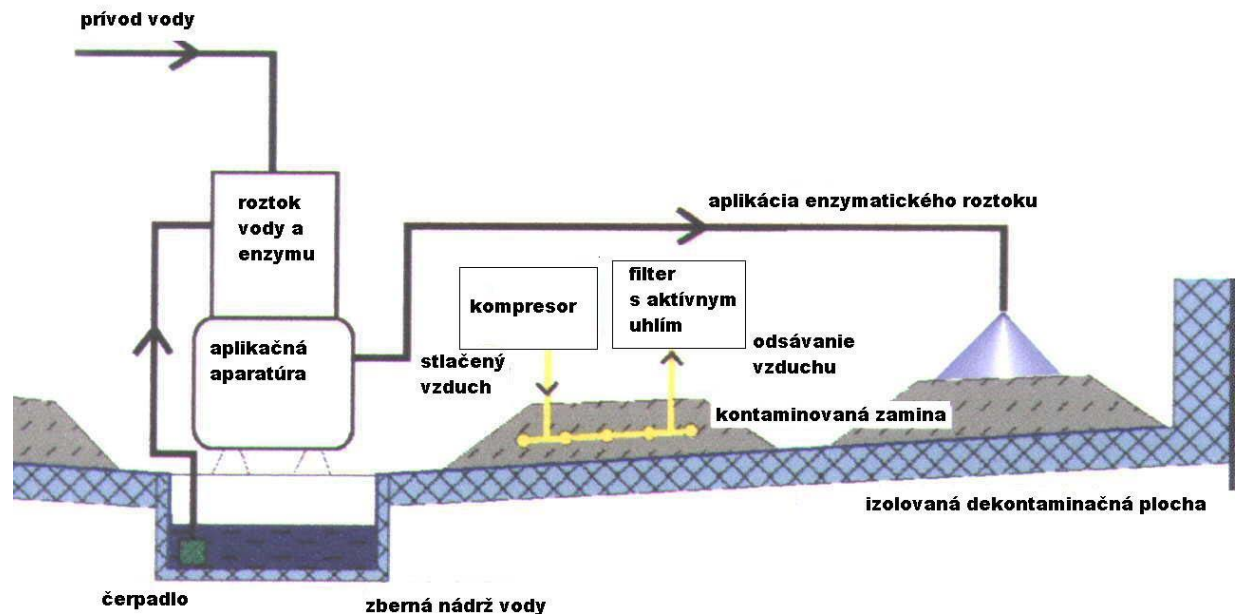
Na takto pripravenú plochu sa prevezie vyťažená kontaminovaná zemina alebo iný kontaminovaný materiál, následne sa vhodným spôsobom upraví do tvaru haldy odporúčanej šírky cca 2 m, výšky cca 0,5 m a dĺžky podľa možnosti pripravenej plochy. Na túto haldu sa aplikuje enzymatický dekontaminačný roztok. Výhodnejšie je, ak sa dekontaminačný roztok aplikuje počas vrstvenia kontaminovaného materiálu.

Súčasťou technológie je aplikačné zariadenie, ktoré sa skladá z nádrže s možnosťou ohrevu vody. Nádrž je vybavená čerpadlom, ktoré je napojené na vysokotlakové hadice vedúce k striekacím pištoľiam. Jedno menšie čerpadlo je umiestnené v zbernej nádrži na prečerpávanie zachyteného kontaminantu a sanačného roztoku do sanačnej stanice na opätovné prečistenie. K príprave sanačného enzymatického roztoku je potrebný zdroj vody.

Sanačný enzymatický roztok sa pripraví na základe vstupných kontaminačných podmienok, druhu znečisťujúcej látky a druhu kontaminovaného materiálu. Týmto roztokom sa postupne postrekuje celá halda kontaminovanej zeminy v stanovenej dávke na 1 m³ zeminy.

Po aplikácii sa nechá enzymatický roztok účinkovať požadovaný čas a potom sa môže merať stupeň dekontaminácie. Účinnosť dekontaminácie sa zvyšuje, ak sa so znečisteným materiálom manipuluje, resp. v halde sú nainštalované vzduchové drény na prevzdušňovanie materiálu a odsávanie produktov degradácie a kontaminovaného vzduchu. V prípade, že sa po prvom postreku nedosiahne požadovaný stupeň dekontaminácie, je možné proces dekontaminácie opakovať. Čím je vyšší stupeň nasiaknuteľnosti materiálu a čím je vyšší stupeň schopnosti zadržiavania vody, tým vyššia je účinnosť dekontaminácie.

Pravidelným monitoringom sanačného zásahu sa sleduje účinnosť dekontaminácie a potreba ďalšej aplikácie až dovtedy, kým sa nedosiahne požadovaná limitná hodnota stupňa kontaminácie (Vyhláška 284/2001 Z.).



Obr.3 Základná schéma dekontaminácie zemín „ex situ“
Fig. 3 Basic plan of decontamination soil „ex situ“

Záver

Popísanou metódou je možné zneškodňovať, resp. dekontaminovať rôzne kategórie nebezpečných odpadov. Má širokospektrálne využitie pri dekontaminácii podzemných a povrchových vôd, horninového prostredia, antropogénneho materiálu, spevnených plôch pri čistení technologických zariadení. Táto biodegradačná metóda sa už úspešne začala využívať pri špecifickom probléme odstraňovania starých ekologických záťaží, t.j. pri dekontaminácii znečisteného železničného štrku a koľajového podvalového podložia (Zákon č. 223/2001).

Príspevok vznikol v rámci riešenia projektu „Možnosti uskladňovania rádioaktívnych odpadov v solných kavernách stredne hlbokých vrtov“ VEGA 1/9365/02.

Literatúra - References

- Polák, P.: Technológia ENZYMEDEG, *GEOPOL Prešov s.r.o., Prešov, 2001*
Sanační technologie II, *Sborník konference 990511, Seč u Chrudimi, 1999*
Bendíková, M.: Environmental Risk Assessment of Damage at Water Environment, *Proc.of 3rd International Conference of PhD students, page 17-25, Miskolc, 2001*
Vyhláška 284/2001 Z. sa ustanovuje z., ktorou Katalóg odpadov, MŽP SR
Zákon č. 223/2001 Z. z. o odpadoch, NR,SR
Šenitková, I.a Eštoková, A.: Zdroje energie a environmentálne záťaže, *Acta Montanistica Slovaca, 4/2002, s. 257-260, Košice*