

Výskyt a význam uhlovodíků v životním prostředí

The occurrence and the importance of
hydrocarbons in the environment

Žaneta Michnáčová

Bakalářská práce
2006

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Děkuji vedoucímu mé bakalářské práce panu RNDr. Janu Růžičkovi, Ph.D. za připomínky a cenné rady, za odborné vedení a za čas, který mi věnoval.

Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, 05. 06. 2006

.....

Žaneta Michnáčová

ABSTRAKT

Abstrakt v českém jazyce

Tématem této bakalářské práce jsou uhlovodíky. Práce je zaměřena na jejich rozdělení a největší zdroje jako je ropa, zemní plyn a uhlí. U zdrojů uhlovodíků je uveden jejich vznik, získávání, složení a vliv na životní prostředí. Podle poznatků této bakalářské práce působí zemní plyn na životní prostředí především jako zdroj methanu, což je jeden ze skleníkových plynů. Uhlí nejvíce ovlivňuje životní prostředí svou těžbou a spalováním a v případě ropy a ropných produktů se jedná především o jejich pomalé odbourávání v přírodě, kde se mohou dostávat i do potravního řetězce.

Abstrakt ve světovém jazyce

This work deals with hydrocarbons, their distribution and main sources of hydrocarbons as crude oil, natural gas and coal. Owing sources of hydrocarbons one's attention is directed to their origin, composition, processing and influence on environment. After knowledge of this work natural gas affects on environment mainly as methan source that it is one of the greenhouse gases. The coal mostly influences on environment by their output and their burning. For the crude oil and its products their slow disabling in environment is the main troublesome factor. These products may ester into food chain.

OBSAH

OBSAH	5
ÚVOD	7
1 UHLOVODÍKY.....	8
1.1 ROZDĚLENÍ UHLOVODÍKŮ PODLE TYPU VAZBY NA NASYCENÉ A NENASYCENÉ	8
1.1.1 NASYCENÉ UHLOVODÍKY	8
1.1.2 NENASYCENÉ UHLOVODÍKY.....	10
1.2 PODLE ZPŮSOBU VYTVÁŘENÍ ŘETĚZCŮ ROZEZNÁVÁME UHLOVODÍKY: ACYKICKÉ (NEKRUHOVÉ, DŘÍVE NAZÝVANÉ ALIFATICKÉ) A CYKICKÉ (KRUHOVÉ, DŘÍVE ALICYKICKÉ).....	17
1.3 ZDROJE UHLOVODÍKŮ.....	17
2. ROPA	18
2.1 TĚŽBA ROPY	19
2.2 ZPRACOVÁNÍ ROPY	20
2.3 ODPADY Z TĚŽBY, DOPRAVY, ZPRACOVÁNÍ A VYUŽITÍ ROPY	21
2.3.1 ODPADY Z VRTNÝCH PRACÍ A TĚŽBY ROPY.....	21
2.3.2 ÚNIKY ROPY PŘI JEJÍ DOPRAVĚ PŮSOBÍCÍ NA VODU.....	22
2.3.3 ODPADY VZNIKAJÍCÍ PŘI ZPRACOVÁNÍ ROPY.....	25
2.3.4 VZNIK A ZNEŠKODŇOVÁNÍ ODPADŮ VZNIKAJÍCÍCH PŘI UŽITÍ ROPNÝCH VÝROBKŮ.....	26
2.3.5 DOPADY NA PŮDU	27
2.3.6 SITUACE V ČR.....	27
3. ZEMNÍ PLYN	28
3.1 VZNIK A ROZDĚLENÍ ZEMNÍHO PLYNU	28
3.2 SITUACE V ČR.....	29
3.3 TĚŽBA ZEMNÍHO PLYNU.....	30
3.4 VLIV ZEMNÍHO PLYNU NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ	30
3.5 DÁLKOVÁ A VNITROSTÁTNÍ PŘEPRAVA.....	32
3.5.1 POTRUBNÍ PŘEPRAVA	32
3.5.2 PŘEPRAVA TANKERY.....	33
3.6 VYUŽITÍ ZEMNÍHO PLYNU V DOPRAVĚ	33
4. UHLÍ	33
4.1 VZNIK UHLÍ	34
4.2 ROZDĚLENÍ, ZÁSOKY A LOŽISKA UHLÍ.....	34
4.3 ZPRACOVÁNÍ UHLÍ	35
4.3.1 KARBONIZACE UHLÍ.....	35
4.3.2 VÝROBA A VYUŽITÍ SYNTÉZNÍHO PLYNU Z UHLÍ.....	36
4.4 UHLÍ A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ.....	36
ZÁVĚR	38
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	40

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	42
SEZNAM OBRÁZKŮ	43
SEZNAM TABULEK.....	44

ÚVOD

Životní prostředí je ta část světa, s níž je člověk ve vzájemném působení, kterou používá, ovlivňuje a které se sám přizpůsobuje. Člověk je v podstatě součástí přirozených i umělých ekosystémů a nemůže bez nich existovat. Podstatou lidských vlivů na životní prostředí je urychlení normálně probíhajících přeměn látek a energií, které se v přírodě vyskytují. S hospodářským vývojem se kvalita životního prostředí nejprve výrazně zhoršovala, v současnosti se prostředí zhoršuje především v rozvojových zemích.

V rozvinuté společnosti je možné na ochranu životního prostředí věnovat více prostředků a nejhorší vlivy jsou omezovány, např. v současné době se v Evropě a Severní Americe životní prostředí zvolna zlepšuje. Znečištění je důsledkem hromadění odpadů, které jsou produkovány procesy, jež jsou rychlejší než přirozené nebo technologicky urychlené odstraňování látek. Ke znečištění vzduchu vede rozvoj spalovacích procesů pro vytápění velkých měst, dopravu a pro výrobu energie pro průmysl a tím přes atmosféru dochází k znečišťování vody i půdy.

Důvodem znečištění je mj. i snížení ceny výrobků za ušetřené prostředky na čistírenská zařízení a jejich provoz a také často neznalost. Dochází k únikům surovin, poloproduktů i produktů při poruchách zařízení. U nás jsou nejčastější úniky ropných látek. Široká veřejnost podvědomě zařazuje zpracování ropy a využívání ropných výrobků mezi sféry lidské činnosti, kde je zanedbávána péče o ochranu prostředí. Skutečnost je však jiná. Tlak, vyvolávaný na společnosti a podniky zpracovávající ropu a distribuující výrobky z ní, státními orgány, a snaha šetřit tuto uhlíkatou surovinu vedly k tomu, že se průmysl na zpracování fosilních paliv ekologickým otázkám soustavně věnuje.

1 UHLOVODÍKY

Uhlovodíky patří mezi organické sloučeniny obsahující atomy uhlíku a vodíku. Specifickou vlastností organických sloučenin je, že jsou z převážné části neelektrolyty, to znamená že mnohé neionizují ve vodných roztocích v ionty. To vyplývá z převážně kovalentního charakteru vazby atomů v molekulách. Při třídění organických sloučenin se používají přirozená dělítka, a tím je stavba uhlíkového řetězce. Nejlépe tyto souvislosti vyniknou na sloučeninách vodíku a uhlíku - uhlovodících. Uhlovodíky jsou vysoce odolné vůči kyselinám i hydroxidům. Podle počtu uhlíkových atomů v molekule jsou plynné, kapalné i pevné. Hlavním zdrojem nasycených uhlovodíků je ropa a zemní plyn, nenasyčených kamenouhelný dehet. Ostatní organické sloučeniny uvažujeme jako deriváty uhlovodíků, které mají jeden nebo více vodíkových atomů v molekule uhlovodíku nahrazeny jiným atomem nebo skupinou atomů. Mezi deriváty uhlovodíků uvažujeme i heterocyklické sloučeniny, které nejsou vystavěny jen z uhlíkových atomů, ale obsahují jeden nebo více atomů jiných prvků [1], [2], [3].

1.1 ROZDĚLENÍ UHLOVODÍKŮ PODLE TYPU VAZBY NA NASYCENÉ A NENASYCENÉ

Tab. 1: Rozdělení uhlovodíků podle typu vazby

UHLOVODÍKY	Nasyčené	Alkany
		Cykloalkany
	Nenasycené	Alkeny
		Alkiny
		Aromatické uhlovodíky

1.1.1 Nasyčené uhlovodíky

Mezi nasycené uhlovodíky řadíme **alkany** a **cykloalkany**, obsahují pouze jednoduché vazby C – C uhlíkového řetězce a málo polární vazby C – H. Důsledkem je malá reaktivita a proto se nazývají také parafíny (z latinského slova parum affinis = málo reaktivní). Alkany lze uspořádat podle stoupajících molekulových hmotností do homologické řady, v níž se každý následující člen liší od předchozího o skupinu –CH₂. Každé homologické řadě přísluší homologický vzorec: pro alkany platí C_nH_{2n+2} a pro cykloalkany C_nH_{2n}, kde *n*

je celé číslo. Ve všech homologických řadách platí, že se vzrůstající molekulovou hmotností vzrůstá i teplota varu jejich členů [4].

Alkany jsou látky plynné, kapalné až tuhé. Plyny jsou alkany s jedním až čtyřmi uhlíky v molekule, alkany s pěti až patnácti uhlíky v molekule jsou kapaliny. Alkany s více než patnácti uhlíky ve struktuře jsou tuhé látky. Ve vodě se alkany prakticky nerozpouštějí, rozpustnější jsou v ethanolu. Kapalné alkany jsou velmi dobrá rozpouštědla. Teplota varu alkanů vzrůstá s relativní molekulovou hmotností [5].

Tab. 2: Příklady alkanů

Název	Strukturní vzorec	Racionální vzorec	Molekulový vzorec
methan	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH ₄	CH ₄
ethan	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH ₃ CH ₃ ; (CH ₃) ₂	C ₂ H ₆
propan	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH ₃ CH ₂ CH ₃	C ₃ H ₈
butan	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	C ₄ H ₁₀

Základní vlastnosti významných alkanů

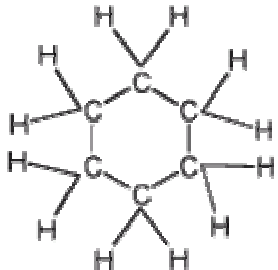
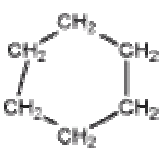
Methan je bezbarvá, plynná, hořlavá látka, hlavní složka zemního plynu, bahenního plynu a bioplynu, se vzduchem může vytvářet výbušnou směs. Používá se jako palivo v domácnostech i v průmyslu, je chemickou surovinou pro výrobu vodíku, sazí, acetyleny aj.

Ethan je bezbarvá, plynná, hořlavá látka, těžší než vzduch, je součástí zemního plynu. Používá se jako palivo v domácnostech i průmyslu, je surovinou pro získávání organických látek.

Propan a butan jsou bezbarvé, plynné, hořlavé látky s větší hustotou než vzduch, se vzduchem mohou vytvářet výbušnou směs. Kapalná směs stlačená v ocelových láhvích se používá jako palivo v domácnostech, kde není zaveden zemní plyn, do cestovních vaříčů a jako palivo do motorů aut [6].

Vyšší **cykloalkany**, počínaje cyklopentanem, se vyznačují menší reaktivitou. Cyklopropan a cyklobutan nemají větší praktický význam. Cyklopentan a cyklohexan se v chemickém průmyslu používají jako nepolární rozpouštědla [1].

Tab. 3: Příklad cykloalkanu

Název	Strukturní vzorec	Racionální vzorec	Molekulový vzorec
cyklohexan			C ₆ H ₁₂

Cyklohexan je kapalná, hořlavá látka získávaná z ropy. Používá se jako surovina pro výrobu plastů a jako rozpouštědlo [6].

1.1.2 Nenasycené uhlovodíky

Mezi nenasycené uhlovodíky řadíme alkeny, dieny, alkiny nebo areny a cykloalkeny. Ve struktuře molekuly uhlovodíku jsou obsaženy jednoduché i násobné vazby a proto nenasycené uhlovodíky neobsahují maximální počet atomů vodíku. Dvojná vazba se skládá z molekulového orbitalu σ a molekulového orbitalu π nad nebo pod rovinou molekuly, který znemožňuje volnou otáčivost kolem σ vazby a je příčinou *cis* a *trans* isomerie. Cis isomery mají stejné substituenty na téže straně roviny určené dvojnou

vazbou a trans isomery mají substituenty na opačných stranách této roviny. π elektrony jsou vázány volněji, a proto jsou reaktivnější [1].

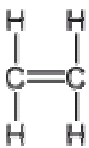
A) Alkeny a cykloalkeny

Alkeny jsou nenasyčené uhlovodíky, které ve svém uhlíkovém řetězci obsahují jednu nebo více dvojných vazeb. Přítomností dvojných vazeb mezi dvěma sousedními uhlíkovými atomy se zkrátí vzdálenost mezi oběma jádry a zvýší se disociační energie vazby. Sumární vzorec alkenů je C_nH_{2n} a cykloalkenů je C_nH_{2n-2} .

Uhlovodíky se dvěma dvojnými vazbami jsou **diény**, se třemi dvojnými vazbami **triény**. U dienů, jsou-li dvojných vazeb odděleny nejméně dvěma jednoduchými vazbami, se jedná o systém izolovaných dvojných vazeb, které se z hlediska reaktivity vzájemně jen málo ovlivňují. Sloučeniny, v nichž je jeden uhlík vázán ke dvěma jiným atomům uhlíku dvojnou vazbou se nazývají alleny (allen je totiž název nejjednodušší sloučeniny této řady). Takto uspořádané dvojných vazeb se nazývají kumulované. Systém pravidelně se střídajících jednoduchých a dvojných vazeb je konjugovaný systém [4], [5].

Rozpustnost alkenů je dobrá v nepolárních rozpouštědlech, v polárních rozpouštědlech (např. ve vodě) jsou nerozpustné. Přítomnost dvojných vazeb v molekule ovlivňuje absorpci záření. Látky s malým počtem dvojných vazeb ve vzájemně izolovaném postavení absorbují ultrafialové záření. Se zvyšujícím se počtem dvojných vazeb v konjugovaném postavení se prodlužuje vlnová délka absorbovaného záření až do viditelné oblasti, a látky se nám jeví jako barevné[5]. Typickými představiteli těchto látek jsou karotenoidy, jejichž molekuly jsou vystavěny z dvaceti nebo čtyřiceti uhlíkových atomů a jejich barevnost je projevem rozsáhlé konjugace π elektronů.

Tab. 4: Příklady alkenů

Název	Strukturní vzorec	Racionální vzorec	Molekulový vzorec
ethylen (ethen)		$CH_2=CH_2$	C_2H_4
Název	Strukturní vzorec	Racionální vzorec	Molekulový vzorec

propylen (propen)		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	C_3H_6
buten		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_4H_8

Základní vlastnosti alkenů: jsou to bezbarvé, hořlavé plyny

Ethylen (ethen) se používá na výrobu polyethylenu, ethanolu, vinylchloridu.

Propylen se využívá na výrobu plastu polypropylenu a mnohých dalších organických látek [6].

B) Alkiny

Alkiny obsahují v molekule jednu nebo více trojných vazeb. Důležitou vlastností alkinů je kyselý charakter atomů vodíku vázaných na trojnou vazbu, který umožňuje jejich náhradu ionty kovů za vzniku solí, obecně nazývaných karbidy. Nižší členy homologické řady mají vyšší rozpustnost v polárních rozpouštědlech. Pro alkiny platí obecný vzorec $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Trojná vazba představuje σ vazbu a dvě π vazby a je energeticky bohatší než dvojná vazba [1], [5].

Tab. 5: Příklad alkinu

Název	Strukturní vzorec	Racionální vzorec	Molekulový vzorec
acetylen (ethin)	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	C_2H_2

Základní vlastnosti a využití acetylenu: je to bezbarvá, plynná, hořlavá látka, která tvoří se vzduchem výbušnou směs a používá se jako surovina pro výrobu plastů (polyvinylchloridu - PVC), kyseliny octové atd. Kyslíkoacetylenový plamen se používá pro svaření a řezání kovů.

C) Aromatické uhlovodíky

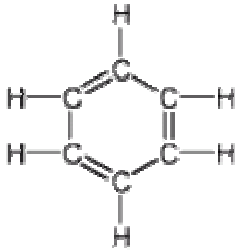
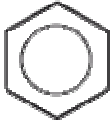
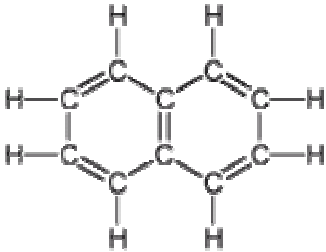

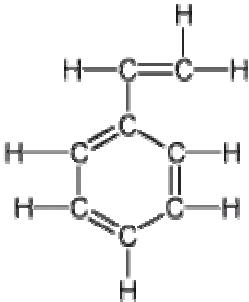
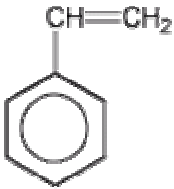
a) Areny

Areny jsou aromatické uhlovodíky obsahující nejméně jedno benzenové jádro, které je příkladem dokonalé delokalizace π -elektronů v aromatickém systému. Jako všechny uhlovodíky reagují i areny radikálově (např. v přítomnosti kyslíku po zapálení hoří). Pro areny jsou charakteristické reakce na aromatické kruhu.

Jako aromatické kondenzované uhlovodíky se označují takové, v jejichž molekulách jsou navzájem spojeny nejméně dva aromatické cykly[4], [5].

Zvláštním typem cyklických sloučenin jsou heterocyklické sloučeniny, kde jsou součástí cyklů také jiné prvky než uhlík (heteroatomy, nejčastěji atomy kyslíku, dusíku a síry) [1].

Tab. 6: Příklady arenů

Název	Strukturní vzorec	Strukturní vzorec	Molekulový vzorec
benzen			C_6H_6
naftalen			$C_{10}H_8$
styren			C_8H_8

Základní vlastnosti významných arenů

Benzen je jedovatá, hořlavá, bezbarvá kapalina, která se používá na výrobu léčiv, plastů, výbušnin a jako průmyslové rozpouštědlo.

Naftalen je krystalická, charakteristicky páchnoucí látka, která se využívá jako surovina pro výrobu barviv.

Styren je hořlavá kapalná látka používaná na výrobu plastu polystyrenu [6].

b) Polycyklické aromatické uhlovodíky

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH, PAU) představují velkou třídu přirozeně se vyskytujících uhlovodíků, které vznikají jako vedlejší produkty při spalovacích procesech a patří mezi prokázané karcinogeny. Čisté sloučeniny jsou bílé nebo nažloutlé krystalické pevné látky. Jsou nerozpustné ve vodě, ale snadno se rozpouštějí v tucích a olejích. Do skupiny PAHů spadají benzo(a)pyren, benzo(ghi)perylene, benzo(k)fluoranthene, fluoranthene, indeno(1,2,3-cd)pyren, benzo(b)fluoranthene a mnohé další.

Schopnost některých PAHů přemísťovat se na dlouhé vzdálenosti atmosférou a ohrožovat potenciálně člověka i volně žijící živočichy v lokalitách vzdálených od emisního zdroje vedly k zařazení PAHů do kategorie persistentních organických polutantů – POPs (Persistent Organic Pollutants), tj. kontaminanty s vysokou stabilitou vzhledem k chemickým, fyzikálním a biologickým účinkům okolí, schopné dlouhodobě „přežívat“, cirkulovat a kumulovat se v ekosystému.

Člověk přichází do styku s polyaromatickými uhlovodíky v různých místech jejich koloběhu prostředím. Nejčastěji se PAHy dostávají do organismu vdechováním kontaminovaného vzduchu. Nebezpečné jsou však i další cesty vstupu do organismu – přes sliznice a pokožku. Například pokožkou se mohou do organismu dostávat minerální oleje, saze, dehet. Také dávky vstupující do lidského organismu přes zažívací trakt nejsou zanedbatelné vzhledem k obsahu PAHů v různých druzích tepelně zpracovaných potravin. Např. v grilovaných potravinách se PAHy tvoří pyrolýzou tuku (jeho rozkladem za vysoké teploty), odkapávajícího z grilovaného masa na rozžhavené uhlí. Vzniklé spaliny včetně PAHů jsou teplým vzduchem opět vyneseny na potravinu a následně ji kontaminují. Při grilování hovězího masa s 15% tuku je produkce benzo(a)pyrenu 16 mg/kg.

Za přítomnost PAHů v prostředí je zodpovědná především činnost člověka, spojená zejména s průmyslovou výrobou. Jde především o:

- výrobu tepelné a elektrické energie;
- výrobu plynu, koksu, spojené s produkcí a zpracováním černouhelného dehtu a výrobou sazí;
- zpracování ropy, zejména termickými a termokatalytickými procesy, výrobu, zpracování a využívání asfaltu;
- spalování uhlovodíků v dopravních mechanismech;
- některé potravinářské technologie;
- průmyslové procesy, např. výroba barviv, pesticidů, léčiv.

Skupinu tzv. antropogenních zdrojů doplňují i neprůmyslové činnosti:

- požáry lesů, stepí, volné hoření fosilních surovin v oblasti jejich těžby (uhelné sloje, haldy, ropné sondy);
- spaliny odpadů s nedostatečnou kontrolou spalovacího procesu;
- domácí topeniště;
- otěr asfaltových povrchů vozovek a pneumatik, ve kterých jsou použity saze jako plnivo.

Typickým rysem této skupiny doplňkových zdrojů je, že dochází k nedokonalému spalování, (k pyrolýze).

Menší část PAHů pochází z neantropogenních zdrojů:

- geochemických (fosilní suroviny, vulkanická činnost, horniny a minerály);
- biologických (mikrobiální syntéza) [8], [9], [10].

Vlivem výše uvedených procesů a zdrojů PAHů se do prostředí uvolňují PAHy různých koncentrací, které jsou lokálně vždy závislé na místních podmínkách. Vzhledem k negativním účinkům těchto látek na zdraví člověka jsou proto koncentrace

nejvýznamnějších polyaromatických uhlovodíků dlouhodobě monitorovány na vybraných místech naší republiky.

Roční průměrné koncentrace benzo(a)pyrenu, hlavního představitele PAHů, na většině stanic překračují úroveň 1 ng.m^{-3} , která je určena jako imisní limit v nařízení vlády č. 350/2002 Sb. [11]

Tab. 7: Limitní hodnoty a meze tolerance pro rok 2004

Znečišťující příměs	Časový interval	Limitní hodnota	Mez tolerance (pro r. 2004)	Maximální tolerovaný počet překročení za kalendářní rok
Benzo(a)pyren	kalendářní rok	$0,001 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$	$0,006 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$	0

Tab. 8: Roční průměrné koncentrace benzo(a)pyrenu v roce 2004

Lokalita	Okres	Roční koncentrace [ng.m⁻³]
Ostrava-Přívoz	Ostrava-město	6,5
Karviná	Karviná	4,5
Ostrava-Poruba/ČHMÚ	Ostrava-město	2,1
Ústí n. L.-KHS, Pasteurova	Ústí nad Labem	1,7
Praha10-Šrobárova	Praha 10	1,6
Plzeň-Slovany	Plzeň-město	1,4
Hr. Král.-Sukovy sady	Hradec Králové	1,2
Hradec Králové-Brněnská	Hradec Králové	1,2
Teplice	Teplice	1,1
Pardubice Dukla	Pardubice	1,0

Lokalita	Okres	Roční koncentrace [ng.m ⁻³]
Brno-Húskova ul.	Brno-město	0,8
Ždár nad Sázavou	Ždár nad Sázavou	0,9
Sokolov	Sokolov	0,8
Praha 4-Libuš	Praha 4	0,8
Košetice	Pelhřimov	0,3
Rudolice v Horách	Most	0,2

Jak je z uvedené tabulky patrné, koncentrace benzo(a)pyrenu je nejvíce překročena v Ostravě a Karviné, což může souviset s těžbou a zejména zpracováním uhlí v těchto lokalitách. Výskyt benzo(a)pyrenu v ostatních lokalitách pak lze dát do souvislosti s ostatními antropogenními zdroji, jako je doprava, vytápění a průmyslová činnost obecně.

1.2 PODLE ZPŮSOBU VYTVÁŘENÍ ŘETĚZCŮ ROZEZNÁVÁME UHLOVODÍKY: ACYKlickÉ (NEKRuhOVÉ, DŘÍVE NAZÝVANÉ ALIFATICKÉ) A CYKlickÉ (KRuhOVÉ, DŘÍVE ALICYKlickÉ).

Acyklické uhlovodíky jsou uhlovodíky s otevřením řetězcem, mezi které patří alkany, alkeny, alkyny, nebo také dieny.

Cyklické uhlovodíky mají uzavřený řetězec a patří mezi ně cykloalkany, cykloalkeny, areny [7].

(Jejich charakteristika je popsána v kapitole 1.1)

1.3 ZDROJE UHLOVODÍKŮ

Hlavními zdroji alifatických uhlovodíků jsou ropa a zemní plyn a jedním z hlavních zdrojů aromatických uhlovodíků je uhlí. Největší část objemu obchodní produkce těchto surovin (tzv. fosilních paliv) se spotřebuje jako palivo a velká množství se také odvádějí

do chemického průmyslu ke zpracování na další sloučeniny. Nejrůznějšími cestami pak tyto suroviny a produkty z nich mohou kontaminovat nejrůznější složky životního prostředí.

Kromě surovin petrochemického původu a sloučenin od nich odvozených se uhlovodíky vyskytují v životním prostředí i jako produkty živých organismů. Mnoho rostlin vytváří uhlovodíky přímo jako produkt svého metabolismu, i když množství těchto produktů bývají obvykle malá. Ve větších množstvích se v přírodě vyskytují alkeny a cykloalkeny. Patří sem přírodní kaučuk, terpentýn, silice a některá rostlinná barviva nebo rostlinné hormony, jako např. ethylen, který urychluje dozrávání ovocných plodů.

Co se týká produkce uhlovodíků živočichy, nejsou tyto sloučeniny běžným produktem živočišného metabolismu, některé známé příklady však přesto existují: např. včelí vosk obsahuje kolem 10% uhlovodíků, mezi nimi též uhlovodík $C_{27}H_{56}$ (heptakosan). Rovněž houby jsou schopny určité produkce uhlovodíků – byly z nich (stejně jako z rostlin) izolovány některé polyacetylenické sloučeniny [6], [7].

2. ROPA

Ropa se nachází v podzemních ložiskách v pórovitých horninách, ze kterých se získává navrtáváním sond, ze kterých buďto vytéká vlivem tlaku v ložiskách, nebo se z nich čerpá. Velká ložiska ropy se nachází jen na několika místech na světě, z nichž je více jak polovina na Středním východě. Ropa z různých ložisek má rozdílné složení i vzhled. Některé ropy jsou průzračné, málo viskózní kapaliny, jiné jsou polotuhé vysoce viskózní kapaliny. Všechny se sestávají v podstatě ze tří typů uhlovodíků: alkany, cykloalkany a aromáty. Rozdílné vlastnosti ropy jsou dány různým poměrem uhlovodíkových typů, různým rozmezím relativních molekulových hmotností přítomných složek [12].

Hlavní složku vždy tvoří nasycené uhlovodíky, jejichž molekulové hmotnosti se pohybují v širokém rozmezí od methanu až po malá množství velmi těžkých olejů s řetězci okolo C_{50} . V největším zastoupení se v ropě vyskytují cykloalkany (cyklopentan a cyklohexan, které se souhrnně nazývají nafteny). Alkany se v ropě vyskytují rozvětvené i nerozvětvené a jejich vzájemný poměr závisí na typu ropy. Nejnížší bývá obsah aromatických uhlovodíků [6], [7].

2.1 TĚŽBA ROPY

Získává se pomocí vrtů. Většinou je v nalezišti společně s ropou přítomen zemní plyn, který zajišťuje potřebný tlak, a tak může ropa samovolně vytékat. To se nazývá **primární způsob těžby**. Obvykle lze takto získat kolem 20 % ropy obsažené v nalezišti.

S postupem času tlak klesá až k bodu, kdy musí nastoupit **sekundární metody**, jako je čerpání ropy pomocí pump. Dohromady se primárními a sekundárními metodami podaří vytěžit 25-35% celkového množství ropy.



Obr. 1 Těžební věž



Obr. 2 Čerpání ropy pomocí
pumpy

Terciární metody nastupují v okamžiku, když už ani sekundární metody nestačí na udržení produkce a těžba je ještě stále ekonomická, což závisí na aktuální ceně ropy a výši těžebních nákladů. Jejich principem je snížení viskozity zbývající ropy, většinou injektáží horké vodní páry. Někdy se také ropa rozehřívá zapálením části ropného ložiska. Terciární metody dovolují vytěžit dalších 5–15 % ropy v nalezišti.

Území s největší těžbou ropy pro rok 2004: Saudská Arábie (492 mil.t), Rusko(456 mil.t), USA (337 mil.t) a např. Írán (203 mil.t). Další země, ve kterých se těží ropa ve větších množstvích jsou: Mexiko, Čína, Venezuela, Kanada, Nigérie [13].

2.2 ZPRACOVÁNÍ ROPY

Procesem zpracování ropy je frakční destilace probíhající ve stupních do frakcí.

Technologicky se ropa zpracovává frakční destilací na podíly (frakce):

- 1.) benzínová frakce, vroucí za teploty 40 – 180°C (obsahuje hlavně uhlovodíky C₅₋₉)
- 2.) petrolejová frakce, vroucí při 180 – 250°C (obsahuje hlavně uhlovodíky C₉₋₁₃)
- 3.) plynový olej, vroucí při 250 – 320°C (obsahuje hlavně uhlovodíky C₁₂₋₁₆)
- 4.) mazací oleje, vroucí za teploty nad 300°C (obsahuje hlavně uhlovodíky C₁₅₋₃₀)
- 5.) destilační zbytek (mazut) asfaltové povahy (C₃₀₋₄₀)

Podíl benzínu, motorové nafty a lehkých topných olejů je v ropě podstatně nižší než množství skutečně potřebné. V rafineriích jsou proto vysoce vroucí frakce (mazací oleje a destilační zbytek) dále přepracovávány na benzín a motorovou naftu. Poněvadž se sloučeniny benzínu a motorové nafty (směs destilačních frakcí petroleje a plynového oleje) sestávají z kratších molekul uhlovodíků, než jsou molekuly těžkého topného oleje a destilačního zbytku z atmosférické frakční destilace, musí se velké molekuly uhlovodíků rozložit na menší (benzínová frakce). Tomuto rozkládání se říká krakování.

Benzínová frakce se dále destiluje na užší frakce jako jsou:

- a) petrolether, vroucí za teploty 40 – 70°C (C₅₋₇)
- b) lehký benzín, vroucí při teplotě 70 – 90°C (C₆₋₇)
- c) ligroin, vroucí při teplotě 80 – 120°C (C₆₋₈)
- d) střední benzín, vroucí při teplotě 120 – 135°C (C₇₋₈)
- e) těžký benzín, vroucí za teploty 135 – 160°C (C₇₋₉)

Všechny tyto užší frakce jsou výbornými rozpouštědly a benzínová frakce slouží především jako pohonná látka pro automobilové a letecké motory [1], [13], [14], [15], [16].

2.3 ODPADY Z TĚŽBY, DOPRAVY, ZPRACOVÁNÍ A VYUŽITÍ ROPY

Látky vytvořené lidskou činností, které jsou při určité dávce nebo době působení škodlivé se nazývají *polutanty*. Rizikem jsou i nevelké úniky pohonných hmot a různých olejů. Benzin se do půdy vsakuje několikrát rychleji než voda. Ve všech fázích kontaktu s ropou, počínaje průzkumnými vrty a konče užitím ropných výrobků, vznikají plynné, kapalné a v určitých případech i tuhé odpady. Dochází k znečištění podzemních vod, průsakům do půd, eventuálně k znečištění povrchových vod, únikům plynů a par do atmosféry a při výrobě a užití vznikají kapalné odpady.

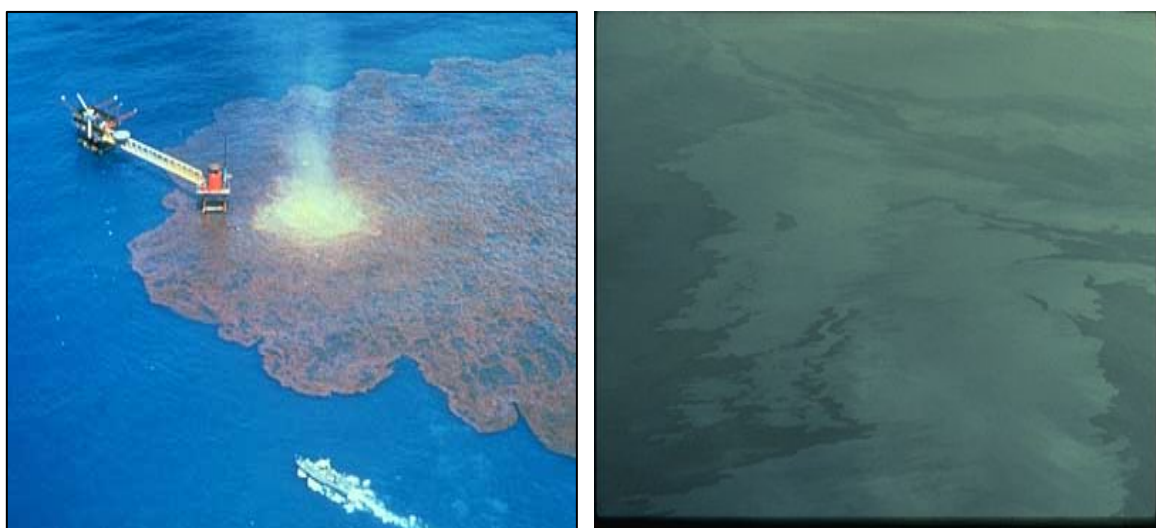
Ropné látky narušují pronikání kyslíku do půdy, čímž ohrožují život půdních organismů. Při proniknutí ropných složek do vody se zhorší filtrační a samočisticí schopnosti vody. Postupně se s vodou vytvářejí emulze a ropné látky se vymývají do hlubších půdních a horninových vrstev.

Opatření výrazně omezující možnosti znečištění jsou:

- zvyšování kvality a užitné hodnoty výrobků, které vedou k relativnímu snížení spotřeby ropy
- technická a technologická opatření omezující úniky ropných látek, zejména při dopravě a zpracování
- poznání složení a zavedení takových způsobů zpracování odpadů, které vedou:
 - k jejich recyklaci
 - k jejich využívání jako doplňkových energetických zdrojů

2.3.1 Odpady z vrtných prací a těžby ropy

Obtížný odpad představuje kontaminovaná zemina z vrtu a jeho okolí. Hlavními zdroji kontaminace jsou zaolejované výplachové kapaliny vynášející odvrtnou zeminu z vrtu. Kapalné odpadní proudy z těžby ropy se na vhodném místě, např. některou z průzkumných sond v okolí těžního vrtu, vracejí do podzemí. Při těžbě ropy na moři unikají ropné látky jednak důsledkem tektonických poruch a jednak důsledkem havárií při těžbě. Ropné skvrny, které dosahují někdy plochy až několik set km², mají katastrofální následky na mořskou biosféru, a pokud se jedná o šelfové vody, i na pobřežní flóru a faunu.



Obr. 3 Ropné skvrny na moři

2.3.2 Úniky ropy při její dopravě působící na vodu

1.) Námořní doprava

Nejdůležitějším typem transportu mezi kontinenty jsou tankové lodě, které představují nejzávažnější zdroj znečištění mořského prostředí. Ročně se do moří, se zátěžovými vodami a výplachovými kaly tankerů, dostává 5 milionů tun ropy, což tvoří více než 80% jejich celkového znečištění. Je to více než samotná havárie tankerů, které představují jen lokální katastrofy.

2.) Doprava ropovody

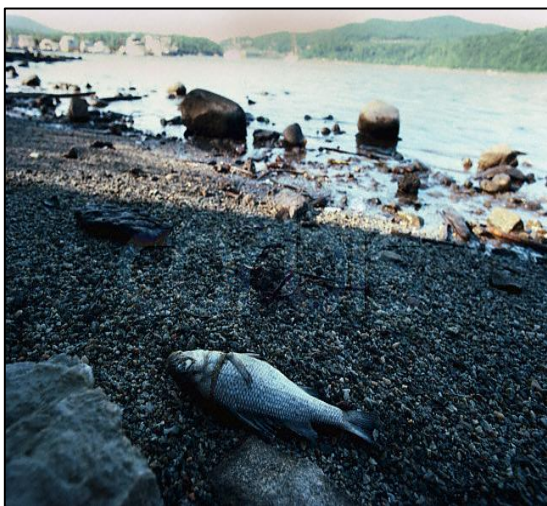
Nejvýznamnější druh transportu na pevnině, ropovody, se v případě havárie stává zdrojem znečištění povrchových a podzemních vod. Stejně jako u dopravy tankovými loděmi vznikají při transportu ropy ropovody odpadní kaly na přečerpávacích stanicích a v mezinádržích.

3.) Silniční a železniční doprava

Při tomto transportu ropy v případě havárie dochází k znečištění povrchových a podzemních vod pouze lokálního významu.

Na vodu působí ropné látky nepříznivě zejména třemi směry:

- ovlivňují pach a chuť vody, takovou vodu není možné použít k pití, k zavlažování či k chovu ryb.
- mění fyzikální vlastnosti vody i její chemické složení. Na povrchu vody se vytváří film o tloušťce asi od 0,02 mm do několika milimetrů.
- při tloušťce vyšší než 0,5 mm je již zřetelně omezen přístup vzdušného kyslíku do vody a nastávají změny biologického a mikrobiálního života ve vodě. Může dojít k udušení ryb, vodních živočichů a utopení ptáků, kterým se rozpouští ochranný lipidový povrch peří. Mění se složení mikroflóry ve prospěch anaerobní složky a dochází k hnilobnému rozkladu biologických složek vody.



Obr. 4 Úhyn ryb v důsledku zvýšeného obsahu ropných látek ve vodě

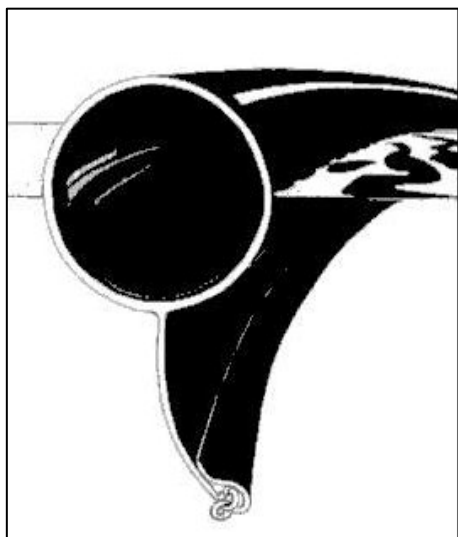


Obr. 5 Ukázka ptactva zasaženého únikem ropných látek do vody

V případě havárií na vodních tocích a plochách se k odstranění ropných látek používají následující postupy, nebo lépe jejich kombinace:

- **Mechanický způsob:** pomocí dutých kovových nebo plastových kuželů zakotvených pomocí bójí nad místem úniku a z vrcholů kuželů se voda odčerpává. Další způsob je ohraničení ropné skvrny a její postupné zmenšování pomocí

speciálních plovoucích bariér a norných stěn odkud jsou ropné látky odebírány ručně nebo mechanicky do sběrných nádob, vaků, doprovodných člunů nebo cisternových lodí.



Obr. 6 Průřez nornou stěnou



Obr. 7 Ohraničení a zmenšování ropné skvrny pomocí norné stěny

- **Použití sypkých adsorpčních materiálů**, jako jsou piliny, křída, s velkým specifickým povrchem. Adsorbent vytvoří s ropou shluky, které se z hladiny odstraňují sběrnými mechanizmy. Tyto adsorpční materiály nelze opakovaně použít.
- **Použití povrchově aktivních látek** vede k vytvoření jemného filmu povrchové emulze ropných látek ve vodě, čímž se zvětšuje plocha skvrny, ale urychluje se mikrobiologické odbourávání ropných látek.
- Od likvidace ropných skvrn jejich **spálením** se ustoupilo, protože ekologické následky jsou hlubší než vlastní kontaminace vody ropnými látkami [17], [18].

Hmoty získané při likvidaci ropných havárií představují složité směsi látek z hlediska fyzikálního (složité disperzní systémy) i chemického (přítomnost organických i anorganických složek a vody), které lze zpracovávat např.:

- **Spalováním** po úpravě ropných kalů, pro lepší manipulaci a dopravu do spalovacích prostor se používá granulování. Při spalování ropných kalů se v nich koncentruje síra, dusík, vanad a nikl v podobě organických sloučenin. Spaliny budou kyselé a v popelovinách budou vysoké obsahy vanadu a niklu.
- **Nízkoteplotní pyrolýza** ropných odpadů při 45 – 60°C, při které se získávají využitelné hořlavé podíly a kapalné frakce.
- Nebo lze ropné kaly podrobit **oxidaci**, přičemž se získávají produkty použitelné pro izolační a stavební účely.

2.3.3 Odpady vznikající při zpracování ropy

1.) Emise v závodech na zpracování ropy

Emise plynů a par v rafinériích vznikají z menší části jako odpady z technologických procesů a z větší části jako úniky při skladování a manipulaci s ropou a směsmi ropných látek. Technologické emise obecně jsou kouřové emise, prach, saze a mechanické částice, oxidy uhlíku, dusíku a síry. Při skladování a manipulaci s těkavými ropnými frakcemi přesahují úniky uhlovodíkových par mnohokrát emise technologické. Účinky emisí závisejí na meteorologických podmínkách, terénu a přítomnosti jiných látek v ovzduší. Obecně mají nepříznivý účinek na stabilitu ozónové vrstvy Země.

2.) Kapalné odpady

Kapalné odpady vznikající v závodech se obvykle třídí do skupin:

- **Rafinérské kaly** (olejové kaly s obsahem uhlovodíků 1 – 10%, neolejové kaly, tj. 40% všech rafinérských kalů, s obsahem uhlovodíků méně než 1% a ostatní kaly s vysokým kolísajícím obsahem uhlovodíků více než 10%)
- **Kapalné zbytky a polotuhé nebo tuhé odpady** (filtrační materiály, deaktivované katalyzátory, povlaky ze skladovacích tanků, prach ze vzduchových filtrů, kontaminovaná zemina, odpady z rafinace ropných olejů)

- upotřebené katalyzátory se zpracovávají buď přímo v rafinérii nebo katalyzátory s obsahem vzácných kovů zpracovávají specializované firmy
- prach vzniká při filtraci vzduchu používaného v některých technologických operacích
- ke kontaminování zeminy dochází vlivem únikům ropy především ve starších rafinérských závodech, podle charakteru znečištění, typu půdy i ropného kontaminantu je dekontaminace prováděna:
 - o pohlcením povrchového znečištění do vhodného adsorbentu
 - o odtěžením znečištěné vrstvy zeminy a jejím zpracováním mimo místo znečištění
- ve skladovacích médích dochází k reakci s povrchem skladovacích nádrží (ty zpravidla obsahují železo, takže nejčastěji vznikají oxidy železa)
- odpady z rafinace byly v minulosti skládkovány, možností jejich využití je izolace obsažených složek a jedna z možností jejich zpracování je spalování
- *Rafinační činidla a chemikálie* (např. kyselina sírová, bělicí hlinka, universálním rafinačním činidlem v řadě rafinérských technologií je vodný roztok hydroxidu sodného)
 - bělicí hlinka se používá při zpracování ropy jako finální rafinační činidlo pro zlepšení barvy a odstranění zbytků vlhkosti a rozpouštědel, odpadem je její filtrační koláč

2.3.4 Vznik a zneškodňování odpadů vznikajících při užití ropných výrobků

Řešení problémů odpadů v závodech na zpracování ropy se soustřeďují na:

- Minimalizaci množství odpadů
- Optimalizaci postupů zpracování ropy

Nakládání s odpady vznikajících v závodech na zpracování ropy:

- Shromažďování odpadů a jejich úprava oddělením vody a zkoncentrováním uhlovodíkových a dalších složek prostým usazováním, filtrací nebo odstředováním.
- Konečné zpracování upravených odpadů dalším sušením kalu za vzniku tuhého podílu použitelného jako hnojivo. Konkrétní využívání závisí na typu rafinerie a lokalitě v níž je umístěna [17], [18].

2.3.5 Dopady na půdu

Hlavní příčinou dlouhodobých škod u kontaminovaných půd ropnými látkami je především destrukce půdní struktury peptizací koloidů a narušení vodovzdušných poměrů. Bioasanace půdy zamořené ropnými látkami spočívá především ve schopnosti mikroorganismů využívat tyto látky jako zdroj energie a živin. Dosavadní výsledky naznačují, že optimální podmínky pro urychlení rozkladu organických látek jsou současně optimálními podmínkami pro urychlení dekontaminace zamořené půdy organickými polutanty. Podle autorky Raclavské (1998) je biodegradace ropných uhlovodíků významně závislá na mikroorganismech, které jsou primárně přítomny v půdách a na specifických podmínkách prostředí. Aerobní biodegradaci ovlivňují především hustota mikrobiální populace, přítomnost kyslíku, koncentrace živin, teplota prostředí, pH a vlhkost půdy. Rychlost biodegradace ropných látek závisí rovněž na struktuře jejich molekul, přičemž např. Gough a kol. (1992) předpokládají rychlý rozklad uhlovodíků s jednoduchou strukturou [19].

2.3.6 Situace v ČR

Vlivem dopravy a manipulace s ropou a ropnými látkami dochází ke znečištění půd i vod nejen na místě těžby a zpracování ropy, ale i v jiných lokalitách, kde se ropa normálně v přírodě nevyskytuje. Podle údajů Statistické ročenky 2005 vypracované Ministerstvem životního prostředí jsou z celkového počtu ekologických havárií, které mají vliv na podzemní vody, ropné havárie zastoupeny ze 40 až 60%. Právě vzhledem k plošnému riziku kontaminace prostředí ropnými látkami jsou tyto sloučeniny dlouhodobě sledovány jako jeden z ukazatelů kvality podzemních a pramenných vod. Že je toto monitorování

oprávněné, dokumentuje tabulka 9, ve které je uveden přehled rozborů těchto vod z let 1999 – 2004.

Tab. 9: Jakost podzemní vody pro prameny, mělké kvartérní vrty, hlubinné vrty 1999-2004

Ukazatel: Ropné látky									
Povolená koncentrace: 0,05 mg/l									
Rok	Celkový počet stanovení			Počet stanovení pod mezí stanovitelnosti			Počet překročení povolené koncentrace		
	Prameny	Mělké kvartérní vrty	Hlubin. vrty	Prameny	Mělké kvartérní vrty	Hlubin. vrty	Prameny	Mělké kvartérní vrty	Hlubin. vrty
1999	271	289	362	97,4	96,2	96,7	1,5	1,7	2,2
2000	268	292	359	99,3	98,3	94,2	-	0,7	2,5
2001	229	222	281	98,3	99,5	97,2	1,3	0,5	1,4
2002	274	286	356	98,9	98,6	87,9	0,7	0	7,3
2003	136	145	178	93,4	99,3	94,4	0,7	0	2,8
2004	276	292	355	93,5	93,8	93,5	1,1	2,4	3,7

[20]

Vyšší procento znečištění hlubinných vrtů ropnými látkami může být způsobeno sníženým odbouráváním ropných látek v těchto podzemních vodách, vlivem nižší přítomnosti kyslíku, a tím i mikroorganismů na něm závislých, které ropné látky odbourávají.

3. ZEMNÍ PLYN

3.1 VZNIK A ROZDĚLENÍ ZEMNÍHO PLYNU

Zemní plyn je přírodní směs plynných uhlovodíků s převažujícím podílem methanu a proměnlivým množstvím neuhlovodíkových plynů. Nachází se v podzemních plynových ložiskách, podobným ropným ložiskům, ze kterých se získává vrtáním. Značné množství plynu se získává při těžbě ropy. Na vznik zemního plynu existuje více teorií. Jelikož se zemní plyn vyskytuje velice často spolu s ropou (**naftový** zemní plyn) nebo s uhlím

(**karbonský** zemní plyn). Podle teorií preferujících organický původ zemního plynu byly tedy na začátku vzniku zemních plynů rostlinné a živočišné zbytky. Podle anorganické teorie vznikal zemní plyn řadou chemických reakcí z anorganických látek. V podzemních ložiskách jsou vlivem vysokých tlaků nízkomolekulární alkany často v ropě rozpuštěny. Jak se ropa přivádí k povrchu tlak klesá a plynný podíl, obsahující alkany C₁ až C₄, z ní vytěká. Tento podíl se označuje jako **ropný** (ložiskový) plyn. Z vyšších uhlovodíků zemní plyny obsahují hlavně nasycené uhlovodíky, které jsou za normálních podmínek plynné - ethan, propan a butan. V některých ložiscích obsahují zemní plyny i uhlovodíky, které jsou za normálních podmínek kapalné (od pentanu výše), které se při úpravě oddělují jako plynový kondenzát. Jejich směs se nazývá gazolin nebo přírodní benzín. Některé zemní plyny obsahují jen malé množství alkanů vyšších než methan, to je **suchý** plyn (s obsahem 98 – 99 % methanu). Je-li takový plyn stlačen při tzv. pokojové teplotě, nevzniká prakticky kapalný podíl. **Vlhký** plyn (85 – 95% methanu) obsahuje významné množství ethanu, propanu a butanu, které při stlačení zkapalní. Ropný plyn je vždy vlhkým plynem, zatímco v plynových ložiscích se zpravidla nachází suchý plyn. Vedle uhlovodíků obsahuje zemní plyn rovněž jiné látky, jako oxid uhličitý, dusík, sulfan a helium.

Zemní plyn je plyn bez barvy a zápachu (aby byl cítit, když uniká, přidávají se k němu aromatické chemikálie). Při jeho spalování se uvolňuje velké množství tepelné energie, a tak má velký význam jako průmyslové palivo. Dnes se používá jako palivo v továrnách i v domácnostech po celém světě.

3.2 SITUACE V ČR

Česká republika nemá žádná významná ložiska zemního plynu. Těžba na jižní Moravě se pohybuje pod 100 mil. m³ plynu ročně a podílí se tak na celkové spotřebě necelým jedním procentem. Zemní plyn se do České Republiky dodává z Ruska a Norska [21], [22], [23], [24], [25].

Tab. 10: Složení zemních plynů

	methan	ost. uhlovodíky	nehořlavé složky
ČR	96,5	2,6	0,9
Rusko	98,4	0,8	0,8
Norsko	93	4,9	2,1

3.3 TĚŽBA ZEMNÍHO PLYNU

Zemní plyn se těží jak z ložisek na pevnině, tak i z ložisek, která se nacházejí pod mořským dnem. Pro těžbu podmořských ložisek je nutné nejprve vybudovat těžební plošinu. Z plošiny je vytěžený plyn dopravován podmořským plynovodem na pobřeží.

Těžební sondy na pevnině (případně i ložiska) jsou propojeny systémem sběrných plynovodů, kterými je vytěžený plyn dopravován do úpravárenských závodů [26].

3.4 VLIV ZEMNÍHO PLYNU NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

Zemní plyn je z hlediska ochrany životního prostředí považován za ekologické palivo. Z výsledků analýz je patrné, že zemní plyn je z hlediska vlivu na životní prostředí výhodnější než ropa a uhlí. Existují však oprávněné obavy, že celosvětové zvyšování spotřeby zemního plynu, které je spojeno s jeho přepravou na velké vzdálenosti, vyvolává také zvýšené úniky z plynovodů, a tím i silné zvýšení koncentrace methanu v atmosféře. J. Lelieveld a jeho kolegové vypočítali, že se náhrada uhlí a ropy zemním plynem projeví příznivě na skleníkovém efektu Země v případě, když úniky z plynovodů nepřesáhnou 3% transportovaného plynu. Když vzali v úvahu i zařízení a spotřebiče, určili celkové ztráty zemního plynu na 1,4% (s kolísáním od 1,0% do 2,5%).

Z hlediska ochrany životního prostředí má zemní plyn tyto výhody :

- výstavba plynovodů a ostatních zařízení je spojena s minimálním záborem půdy, která se ve většině případů vrací k původnímu účelu
- plynovody jsou uloženy v zemi, takže nenarušují tvář krajiny
- spalováním zemního plynu vzniká ve srovnání s pevnými a kapalnými palivy méně škodlivin - důvodem je nízký obsah uhlíku, z čehož plyne, že při spalování zemního plynu jsou emise CO_2 nižší než je tomu u ekvivalentního množství ropy nebo uhlí. Také emise ostatních znečišťujících látek (prach a oxid siřičitý a také emise oxidu uhelnatého a uhlovodíků) dosahují u zemního plynu nižších hodnot.

Problémem spalování zemního plynu je vznik oxidu dusíku. Směs oxidu dusnatého a oxidu dusičitého vzniká při spalování každého paliva v případě, že pro spalování je

využíván vzduch. Jejich tvorba je závislá na teplotě spalování - čím vyšší je teplota, tím vyšší je tvorba NO_x.

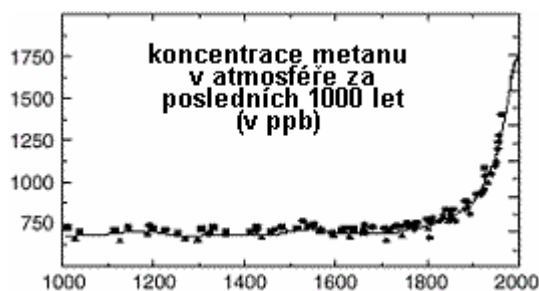
Zemní plyn je jako každé uhlíkaté palivo také zdrojem oxidu uhličitého, který je klimatologickými průzkumy označován za látku, která přispívá ke vzniku skleníkového efektu. Ve srovnání s ostatními palivy - na uvolněnou jednotku tepla vzniká při spalování zemního plynu:

- o 40 - 50 % méně CO₂ ve srovnání s pevnými palivy
- o 30 – 35 % méně CO₂ ve srovnání s kapalnými palivy [28], [28], [29], [30]

Tab. 11: Porovnání emisí prachu, SO₂, CO, uhlovodíků, NO_x a CO₂
z různých paliv

	hnědé uhlí	koks	topný olej	zemní plyn
popílek (mg/MJ)	608,4	309,2	50,4	0,6
SO₂ (mg/MJ)	1129,4	398,9	426,7	0,3
CO (mg/MJ)	3146,9	1717,6	13,9	9,4
uhlovodíky (mg/MJ)	699,3	381,7	9,7	3,8
NO_x (mg/MJ)	209,8	57,3	236,4	47,2
CO₂ (g/MJ)	111	92	75	56

Vliv na životní prostředí mají případné úniky zemního plynu, protože hlavní složkou zemního plynu je methan, který patří mezi skleníkové plyny, tedy plyny, které způsobují oteplování podnebí. Methan je přirozenou složkou ovzduší v koncentraci 1,1 mg/m³. Zdrojem methanu (CH₄) v ovzduší jsou anaerobní rozklady organických látek, úniky zemního plynu a emise z některých technologických pochodů.



Obr. 8 Vývoj koncentrace CH₄ v atmosféře [31]

3.5 Dálková a vnitrostátní přeprava

Transport zemního plynu pomocí plynovodů nebo LNG tankerů je příznivější v porovnání s transportem ostatních fosilních paliv a nenese rizika spojená například se starými ropnými tankery nebo nákladními vozy.

Vnitrostátním systémem je zemní plyn dopravován k jednotlivým přímým odběratelům (t.j. odběratelům, kteří odebírají zemní plyn přímo z vysokotlaké sítě) nebo do rozvodných sítí v jednotlivých plynofikovaných městech a obcích.

Dálková přeprava zemního plynu je díky vzdálenostem mezi místem těžby a místem konečné spotřeby ekonomicky nejnáročnějším článkem dopravy plynu. Zemní plyn je možné přepravovat dvěma základními způsoby - potrubím nebo ve formě zkapalněného plynu v tankerech.

3.5.1 Potrubní přeprava

V dnešní době je v Evropě vybudována hustá síť mezinárodních plynovodů a jejich délka neustále roste (např. na území ČR je provozováno téměř 400 km plynovodů o průměru 1,4 m). Dálkové plynovody mohou být vedeny nejen po souši, ale také mohou být položeny na mořském dně. Tímto způsobem je např. dodáván na evropský kontinent zemní plyn z oblasti Severního moře a Afriky.



Obr. 9 Potrubní přeprava

ZP v Evropě



Obr. 10 Potrubní přeprava ZP

ve Střední Evropě

3.5.2 Přeprava tankery

Je využívána pro přepravu zemního plynu přes moře na větší vzdálenosti. Zemní plyn se v plynné formě dovede do zkapalňovací stanice (zkapalněním zmenší zemní plyn svůj objem cca 600x a při atmosférickém tlaku má kapalný plyn teplotu -161°C), kde se zkapalněný přečerpá do tankeru. Zkapalněný zemní plyn (LNG) je do Evropy dodáván hlavně z Afriky (zejména z Alžírsko), ale malé množství také až z Austrálie [32], [33].

3.6 Využití zemního plynu v dopravě

V současnosti jezdí v České republice asi 400 vozidel na zemní plyn, z toho téměř čtvrtinu tvoří autobusy.

Hlavní přednosti pohonu stlačeným zemním plynem (CNG) je:

- ekologie (čistší palivo, při spalování vzniká menší množství CO_2)
- dostupnost (sít' plynovodů vede do většiny měst a obcí)
- rychlost použití (během krátké doby může vyřešit problémy se zplodinami aut)
- provozně spolehlivé (ověřené technologie v ČR i v zahraničí) [32]

4. UHLÍ

Uhlí je fosilní palivo, které je ze země extrahováno hlubinným dolováním nebo povrchovou těžbou (povrchové dobývání). Jde o hořlavou, černou nebo nahnědle-černou usazenou horninu. Uhlí je složitá směs látek, jejichž podstatnou složkou je vázaný uhlík a některé další vázané prvky (vodík, kyslík, dusík, síra, 1 atom síry připadá na 100-300 atomů uhlíku, aj.). Popel, který zůstane po spálení uhlí, dokazuje, že jeho složkou jsou i nespalitelné minerální látky.

4.1 VZNIK UHLÍ

Většina světových zásob uhlí se začala tvořit v období karbonu, geologické epoše, která začala před 360 milióny let a skončila před 286 milióny let. To znamená, že uhlí vzniklo z tropických slatin starších geologických dob, rostoucích v bažinách. Trouchnivěním, rašeliněním (za vzniku methanu - tzv. bahenního plynu) a pozvolným uhelnatěním rostlinných látek v močálech za nedokonalého přístupu vzduchu při vlhkém a teplém podnebí pozbývaly tyto látky vodík a kyslík a docházelo ke koncentrování uhlíku, ztrácely rostlinnou strukturu a stávaly se tmavší. Z rostlinných látek vznikala nejdříve rašelina, potom při pokračujících poklesech a překrytí pískem a jílem hnědé uhlí a z něho černé uhlí a antracit. Aby se rašelina přeměnila v uhlí, musí být stlačena. Z vrstvy silné 10 až 15 metrů se utvoří uhelná sloj o tloušťce přibližně jeden metr. Nejstarší černé uhlí a antracit vznikají pouze vlivem silného tektonického tlaku a vysoké teploty.

4.2 ROZDĚLENÍ, ZÁSoby A LOŽISKA UHLÍ

Podle prouhelnění, které lze definovat jako složitý geochemický proces, lze uhlí rozdělit do tří skupin, na hnědá, černá uhlí a antracity. Prouhelnění se zvyšuje s rostoucím obsahem uhlíku.

Na rozdíl od zásob ropy a zemního plynu je rozložení zásob uhlí rovnoměrnější a životnost zásob uhlí (235 let) je mnohem delší oproti zásobám ropy (45-50 let) a zemního plynu (70-90 let).

Uhlí se nejvýznamněji uplatňuje při výrobě elektrické energie a tepla. V České republice bylo v roce 2000 vykazováno 26 mld. tun geologických zásob uhlí. Největší ověřené zásoby uhlí se nacházejí v: USA, Austrálii, Indii, JAR, Rusko, Čína. Roční světová těžba zemního plynu v poslední dekádě činí 800 – 900 Mt a těžba v ČR se v roce 1998 podílela na světové těžbě 5,7%.

Doprava uhlí je vedena po železnici, nákladními automobily nebo lodní přepravou. Pro ČR je pro jeho dopravu výhodná říční doprava Labe-Vltava nebo Rýn-Dunaj-Morava [33].

4.3 ZPRACOVÁNÍ UHLÍ

4.3.1 Karbonizace uhlí

Karbonizace uhlí měla nenahraditelný významem v první polovině minulého století, než se postupně přešlo na ropu. Karbonizace se podle zpracovatelských teplot, surovin i produktů dělí na nízkotepeľnou a vysokotepeľnou.

1.) Nízkotepeľná karbonizace (550 - 700 °C)

Dnes u nás již není v provozu. Surovinou je hnědé uhlí, produkty jsou tzv. **polokoks** a **karbonizační plyn**, ze kterého se ochlazením získá karbonizační dehet, karbonizační olej, fenolové vody a karbonizační benzin. Hnědouhelný polokoks se nehodí jako surovina pro vysoké pece, je drobivý a samozápalný. Nejdůležitějšími produkty jsou karbonizační dehet, karbonizační olej a karbonizační benzin, které byly surovinou pro výrobu syntetického benzínu. Proces přeměny uhlí na benzin byl vyprojektován tak, aby všechny produkty získané karbonizací byly využity. Plyn byl použit ke zpětnému ohřevu pecí a jako nízkovýhřevné palivo, koks byl využit pro výrobu vodíku a vodík při výrobě syntetického benzínu k rozkladné hydrogenaci dehtu a karbonizačního oleje, tzv. hydrokrakováním. Při hydrokrakování dochází k přetrhání uhlovodíků dehtu a oleje a jejich současné hydrogenaci. Tím se získají nižší uhlovodíky odpovídající složení benzínu.

Výroba benzínu z uhlí začne být údajně ekonomicky výhodná od ceny ropy 35 dolarů za barel.

2.) Vysokotepeľná karbonizace (1100 - 1400 °C)

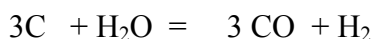
Probíhá zahříváním kvalitního černého uhlí bez přístupu vzduchu v uzavřených úzkých a vysokých komorách při teplotě 1100 - 1400⁰C po dobu 16 až 18 hod. Přitom se z vložené 1 tuny suchého uhlí uvolní 350-400 m³ plynu a zůstane koks. Karbonizace se provádí v koksárnách a plynárnách.. Produkty vysokotepeľné karbonizace jsou **koks** a **karbonizační plyn**, ze kterého se ochlazením a vypíráním získá čpavková voda, vysokotepeľný dehet a surový benzol, což je technický název směsi uhlovodíků. Koks je nezbytnou surovinou pro vysoké pece. Černouhelný dehet obsahuje přes 300 důležitých sloučenin: aromatické uhlovodíky, deriváty pyridinu, fenoly, deriváty naftalenu, anthracen a řadu dalších

uhlovodíků. Největší význam má naftalen, ze kterého se vyrábí např. ftalanhydrid a azobarviva. Anthracen se zpracovává na antrachinon, který je základem výroby tzv. kypových barviv. Surový benzol obsahuje benzen, toluen, xyleny a vyšší aromatické uhlovodíky, které se rozdělují rektifikací.

4.3.2 Výroba a využití syntézního plynu z uhlí

Při koksování uhlí odpadá jen málo černouhelného dehtu, z jedné tuny 50 kg, což nestačí jako surovinový zdroj chemické výroby. Vyvíjely se proto postupy jak přepracovat uhlí na plynné a kapalné uhlovodíky. Jedna z možností je výroba syntézního plynu.

Syntézní plyn, také tzv. vodní plyn se vyrábí tak, že se do generátoru naplněného koksem střídavě vede vzduch a vodní pára. Vzdušným kyslíkem se nejprve v tzv. horké periodě koks rozžhává a v parní periodě se pak přes žhavý koks vede vodní pára.



Vzniká směs z oxidu uhelnatého a vodíku která se nazývá syntézní plyn. Poměr oxidu uhelnatého a vodíku pak může být upravován přidávkou dalšího vodíku. Tento plyn lze použít pro řadu syntéz. Podle směšovacího poměru a reakčních podmínek (tlaku, teploty, času) a katalyzátorů mohou být získány plynné uhlovodíky, kapalné uhlovodíky, alkeny, nebo také organické kyslíkaté sloučeniny jako alkoholy, aldehydy a organické kyseliny [16].

4.4 UHLÍ A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

Při těžbě uhlí se jedná spíše o lokální vlivy, i když mohou být plošně značně rozsáhlé.

Při těžbě v hlubinných dolech dochází ke snižování horizontu podzemní vody v okolním území. Dále vznikají obtíže typické pro poddolované území - dochází k sesuvům půdy, propadání povrchu území, nastávají obtíže s povrchovým odtokem v korytech toků, potíže při zakládání staveb, narušují se komunikace a různá zařízení, porušují se základy staveb aj.

Při povrchové těžbě dochází ke skrývce horních úrodných vrstev půdy a obnažení spodní sterilní zeminy; vznikají rozsáhlé zcela devastované plochy charakteru "měsíční krajiny".

Značné úsilí se vynakládá na úpravu a rekultivaci výsypek v sousedství hlubinných a povrchových dolů. Účelem rekultivace je obnovení (alespoň částečné) procesů, které probíhaly v krajině před narušením.

Při spalování uhlí se uvolňují emise CO₂, které se podílí na zvýšeném skleníkovém efektu, a při zpracování uhlí na produkty se může uvolňovat např. karbonizační plyn, syntézní plyn a jiné produkty vznikající během procesu zpracování, které mohou mít nepříznivý vliv na životní prostředí. K dalším nepříznivým dopadům může pak docházet při uvolňování uhlovodíků z černouhelného dehtu, kde lze negativní efekt spatřovat především v průniku polyaromatických uhlovodíků do nejrůznějších sfér vnějšího prostředí.

ZÁVĚR

Tato práce se zabývá uhlovodíky a jejich největšími zdroji, kterými jsou ropa, zemní plyn, uhlí. Pro zdroje uhlovodíků je zaměřena na jejich vznik, zpracování a vliv na životní prostředí.

Uhlovodíky můžeme dělit podle způsobu vytváření řetězců na acyklické a cyklické nebo podle typu vazby na nasycené a nenasycené. Acyklické uhlovodíky jsou nekruhové a patří sem alkany, alkeny, alkiny, nebo také dieny. Cyklické uhlovodíky mají uzavřený řetězec a patří mezi ně cykloalkany, cykloalkeny, areny. Nasycené uhlovodíky obsahují v uhlíkovém řetězci pouze jednoduché vazby mezi uhlíky, jsou zde zařazeny alkany s otevřeným řetězcem a cykloalkany s uzavřeným řetězcem. U nenasycených uhlovodíků se v uhlíkovém řetězci kromě jednoduchých vazeb vyskytují vazby násobné (dvojně a trojně). Mezi uhlovodíky s dvojnými vazbami zařazujeme alkeny, dieny a aromatické uhlovodíky, které jsou v některých literaturách uváděny jako samostatná skupina uhlovodíků.

Jedním z největších zdrojů uhlovodíkových produktů je ropa, která se zpracovává v rafineriích. Ropa se dělí frakční destilací na frakce podle teploty varu produktů. Zpracování ropy a manipulace s ní a s ropnými látkami působí na ovzduší, vodu i půdu. Unikající uhlovodíky v ovzduší působí jako zdroj tzv. skleníkových plynů, ve vodě zabraňují výměně plynů mezi vodou a ovzduším a způsobují úhyn mořských organismů i ptactva, kterým se rozpouští ochranný lipidový pokryv peří.

Dalším zdrojem uhlovodíků je zemní plyn, který se může vyskytovat v horninách v samostatných kapslích, jako suchý plyn, nebo se může nacházet ve formě vlhkého plynu spolu s ropou. Zemní plyn se dříve používal jako svítiplyn, v současnosti slouží hlavně v domácnostech a v dopravě ve formě stlačeného plynu. Na životní prostředí působí především jako zdroj methanu a při jeho spalování jako zdroj oxidu dusíku. Oba plyny jsou zařazeny mezi tzv. skleníkové plyny.

Významným zdrojem uhlovodíků je uhlí. Získává se povrchovou a hlubinou těžbou, které mění ráz krajiny. Po ukončení těžby se provádí rekultivace, což je začlenění narušeného území do prostředí. Uhlí se zpracovává karbonizací a využívá se pro výrobu syntézního plynu a dalších produktů.

Znečištění jednotlivých lokalit se může výrazně lišit vlivem rozdílné lidské činnosti. Nejvíce ovlivněna jsou území s velkým osídlením a průmyslovou činností, zejména s tou,

která souvisí se zpracováním fosilních paliv. Oblasti se sníženou lidskou aktivitou jsou přímo ovlivněny méně, ale mohou být ovlivněny vlivem dopravy a vlivem dopadajících imisí, které se do těchto prostředí dostávají transportem z oblastí s primárními zdroji znečištění.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Ing. Jan Řehoř a kol.: Organická chemie, 2. vydání, Praha 1973, stran 645
- [2] doc. Ing. Jaroslav Bošek, CSc.: Chemie, 2. vydání, 1985, stran 307
- [3] doc. RNDr. Jiří Toužín, CSc.: Stručný přehled chemie prvků, 1.vydání, 2003, stran 225
- [4] Prof. Ing. Jiří Brandštetr, DrSc. a kolektiv: Chemie pro posluchače Fakulty strojního inženýrství, 1. vydání, 1999, stran 183
- [5] Ing. Anna Janeczková, Ing. Pavel Klouda: Organická chemie, Ostrava 1998, stran 154
- [6] <http://robweb.wz.cz/chemie/uhlovodiky.htm>
- [7] Donald J. Cram, George S. Hammond: Organická chemie, 1. vydání, Praha 1969, stran 892
- [8] http://www.irz.cz/?module=StaticContent&id=s_polycyklicke_aromaticke_uhlovodiky
- [9] <http://www.koprivnice.cz/index.php?id=koncentracepahs>
- [10] <http://www.stripky.cz/nemoci/vyziva/grilování.html>
- [11] <http://www.env.cz/zzp05/b1.htm>
- [12] <http://www.fospaliva.wz.cz/page03.htm>
- [13] <http://cs.wikipedia.org/wiki/ropa>
- [14] Peter Wiseman: Základy petrochemie, SNTL, 1. vydání, Praha 1988, stran 264
- [15] Otakar Červinka, Václav Dědek, Miloslav Ferles: Organická chemie, SNTL, 1. vydání, Praha 1970, stran 1072
- [16] http://www.fp.vslib.cz/kch/texty/Fakulta_strojni/P%F8edn%E1%9Aky%20pro%20stroja%F8%202005/Suroviny%20pr%F9myslov%E9%20chemie.doc
- [17] Prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc. A kolektiv: Odpady, jejich využití a zneškodňování, Praha 1994, stran 243
- [18] Pavel Kalač, Jan Tříška: Chemie životního prostředí, 1. vydání, České Budějovice 1998, stran 147

- [19] <http://www.biom.cz/index.shtml?x=194887>
- [20] <http://www.env.cz/zzp05/b2.htm>
- [21] <http://www.cpu.cz/webmagazine/kategorie.asp?idk=183>
- [22] <http://www.zemniplyn.cz/plyn/>
- [23] <http://home.tiscali.cz/bohuslavmed/zemniplyn.htm>
- [24] <http://www.cpu.cz/webmagazine/kategorie.asp?idk=179>
- [25] http://www.rwe.cz/transgas.cz/zemni_plyn/
- [26] <http://www.cpu.cz/webmagazine/kategorie.asp?idk=182>
- [27] <http://www.cpu.cz/webmagazine/kategorie.asp?idk=180>
- [28] Lubomír Nátr: Vesmír 84, červenec 2005, Únik metanu z plynovodů a skleníkový efekt na Zemi, strana 374
- [29] http://www.gasinfo.cz/isgas/1_1_15_8_14_1.htm
- [30] <http://www.oa.svitavy.cz/pro/renata/priroda/priroda1/zplyn/index.htm>
- [31] <http://klima.ecn.cz/zasah.htm>
- [32] <http://www.zemniplyn.cz/doprava>
- [33] Václav Roubíček, Jaroslav Buchtele: Uhlí – zdroje, procesy, užití, Ostrava 2002, stran 173

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CNG	stlačený zemní plyn
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
JAR	Jihoafrická republika
KHS	Krajská hygienická stanice
LNG	zkapalněný zemní plyn
MPa	megapascal
NO _x	oxidy dusíku
PAH	Polycyklický aromatický uhlovodík
POP	Persistentní organický polutant
PVC	polyvinylchlorid
ZP	Zemní plyn

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Těžební věž	19
Obr. 2 Čerpání ropy pomocí pumpy	19
Obr. 3 Ropné skvrny na moři	22
Obr. 4 Úhyn ryb v důsledku zvýšeného obsahu ropných látek ve vodě	23
Obr. 5 Ukázka ptactva zasaženého únikem ropných látek do vody	23
Obr. 6 Průřez nornou stěnou	24
Obr. 7 Ohraničení a zmenšování ropné skvrny pomocí norných stěn	24
Obr. 8 Vývoj koncentrace CH ₄ v atmosféře	31
Obr. 9 Potrubní přeprava ZP v Evropě	32
Obr. 10 Potrubní přeprava ZP ve Střední Evropě	32

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Rozdělení uhlovodíků podle typu vazby	8
Tab. 2: Příklady alkanů	9
Tab. 3: Příklad cykloalkanu	10
Tab. 4: Příklady alkenů	11
Tab. 5: Příklad alkinu	12
Tab. 6: Příklady arenů	13
Tab. 7: Limitní hodnoty a meze tolerance pro rok 2004	16
Tab. 8: Roční průměrné koncentrace benzo(a)pyrenu v roce 2004	16
Tab. 9: Jakost podzemní vody pro prameny, mělké kvartérní vrty, hlubinné vrty 1999-2004	28
Tab. 10: Složení zemních plynů	29
Tab. 11: Porovnání emisí prachu, SO ₂ , CO, uhlovodíků, NO _x a CO ₂	31

EVIDENČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE: ÚSTŘEDNÍ KNIHOVNA UTB VE ZLÍNĚ
AUTOR PRÁCE: Michnáčová Žaneta
NÁZEV PRÁCE ČESKY: Výskyt a význam uhlovodíků v životním prostředí ANGLICKY: The occurrence and the importance of hydrocarbons in the environment
VEDOUcí PRÁCE: RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
VYSOKÁ ŠKOLA (NÁZEV A ADRESA): UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, MOSTNÍ 5139, 760 01 ZLÍN FAKULTA TECHNOLOGICKÁ, NÁM. T. G. MASARYKA 275, 762 72 ZLÍN ÚSTAV INŽENÝRSTVÍ OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ
ROK OBHÁJENÍ PRÁCE: 2006
POČET STRAN, OBRÁZKŮ, TABULEK: 45 stran, 10 obrázků, 11 tabulek
PŘEDMĚTOVÁ HESLA: ČESKY: uhlovodíky, ropa, zemní plyn, uhlí ANGLICKY: hydrocarbons, crude oil, natural gas, coal
SOUHRN ČESKY: Tato práce se zabývá uhlovodíky, jejich rozdělením, a hlavními zdroji uhlovodíků jako jsou ropa, zemní plyn a uhlí. U zdrojů uhlovodíků je práce zaměřena na jejich vznik, zpracování a vliv na životní prostředí. Dále je práce zaměřena na minimalizaci a zneškodňování dopadů při zpracování uhlovodíků a manipulaci s jejich výrobky na životní prostředí. ANGLICKY: This work deals with hydrocarbons, their distribution and main sources of hydrocarbons as crude oil, natural gas and coal. Owing sources of hydrocarbons one's attention is directed to the their origin, processing and influence on environment. This work deals with minimizing and disabling of impacts during the processing of hydrocarbons sources and with the handling of their products on environment.