

Starenje naftne mrlje

Marti, Jure

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:933019>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-06**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO – GEOLOŠKO – NAFTNI FAKULTET
Preddiplomski studij naftnog rudarstva

STARENJE NAFTNE MRLJE

Završni rad

Jure Marti
N 4133

Zagreb, 2020.

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

STARENJE NAFTNE MRLJE

JURE MARTI

Završni rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Nafta će, nakon izlivanja u okoliš, biti podložna različitim procesima starenja koje uzrokuju vremenske i klimatske prilike te međudjelovanje ugljikovodika s pojedinim staništem. Na različitim površinama će se odvijati različiti procesi i djelovati štetno na okoliš i životna staništa. Važno je poznavati intenzitet i vremensko djelovanje svakog pojedinog procesa u starenju naftne mrlje te njihove učinke na okoliš s kojim je naftna mrlja u doticaju. Poznavanje spomenutih procesa olakšava odabir odgovarajuće metode sanacije zagađenja uzrokovanog izlivanjem ugljikovodika kojom je moguće spriječiti trajnije štetne posljedice na okoliš.

Ključne riječi: naftna mrlja, procesi starenja naftne mrlje, sanacija zagađenja, zaštita okoliša

Završni rad sadrži: 31 stranica, 16 slika, 1 tablicu

Jezik izvornika: hrvatski

Završni rad pohranjen: knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Voditelj: Dr. sc. Lidia Hrnčević, izvanredna profesorica RGNF-a

Ocjenjivači: 1. Dr. sc. Lidia Hrnčević, izvanredna profesorica RGNF-a
2. Dr. sc. Nediljka Gaurina-Međimurec, redovita profesorica RGNF-a
3. Dr. sc. Zdenko Krištafor, redoviti profesor RGNF-a

Datum obrane: 22.9.2020.

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	III
POPIS KORIŠTENIH KRATICA I JEDINICA	III
1. UVOD	1
2. PROCESI STARENJA NAFTNE MRLJE	3
2.1. EVAPORACIJA	5
2.2. EMULGIRANJE	7
2.2.1. „Otopljena“ voda	9
2.2.2. „Zadržana“ voda	9
2.2.3. Polustabilne emulzije	9
2.2.4. Stabilne emulzije	11
2.3. PRIRODNA DISPERZIJA	13
2.4. OTAPANJE	14
2.5. FOTOOKSIDACIJA	16
2.6. TALOŽENJE, ADHEZIJA I INTERAKCIJA NAFTNE SA SITNIM ČVRSTIM ČESTICAMA	17
2.7. MIKROBIOLOŠKA DEGRADACIJA	18
2.8. STVARANJE KATRANSKIH NASLAGA	19
3. STARENJE NAFTNE MRLJE NA RAZLIČITIM POVRŠINAMA	20
3.1. STARENJE NAFTNE MRLJE NA TLU	20
3.2. STARENJE NAFTNE MRLJE NA LEDU	26
4. ZAKLJUČAK	28
5. POPIS LITERATURE	29

POPIS SLIKA

Slika 2-1 Glavni procesi starenja naftne mrlje nakon izljeva u okoliš	4
Slika 2-2 Prikaz trajanja i intenziteta pojedinih procesa razgradnje obične sirove nafte na površini vode	5
Slika 2-3. Brzina evaporacije sirove nafte i različitih vrsta naftnih derivata pri 15°C.....	6
Slika 2-4 Fotomikrografski prikaz emulzije vode u nafti.....	8
Slika 2-5 Polustabilna emulzija vode u nafti.....	11
Slika 2-6 Stabilna emulzija vode u nafti- tzv. čokoladna mahovina	12
Slika 2-7 Laka sirova nafta prirodno dispergirana u vodi	14
Slika 2-8 Razni tipovi katranskih lopti.....	19
Slika 2-9 Veliki katranski pokrivači na obalama Mississippija nakon izljeva nafte u Meksičkom zaljevu 2010. godine	19
Slika 3-1 Lokacije više od 750 izljeva ugljikovodika u svijetu u 2013. godini	20
Slika 3-2 Izljev ugljikovodika iz autocisterne na autocesti kod New Jerseyja.....	22
Slika 3-3 Izljev ugljikovodika iz podzemnog cjevovoda na poljima pšenice u Sjevernoj Dakoti ...	23
Slika 3-4 Izljev ugljikovodika u suhim pašnjacima u Sjevernoj Dakoti	24
Slika 3-5 Izljev ugljikovodika u šumama kalifornijskog rezervata.....	25
Slika 3-6 Primjer izljeva ugljikovodika u močvarnom području	25
Slika 3-7 Sanacija ugljikovodika na zaleđenom području	27

POPIS TABLICA

Tablica 2-1 Topivost pojedinih aromatskih ugljikovodika	15
---	----

POPIS KORIŠTENIH KRATICA I JEDINICA

EPA – Američka agencija za zaštitu okoliša, engl. *Environmental Protection Agency*

API – Američki naftni institut, engl. *American Petroleum Institute*

°C – Celzijev stupanj

nm – nanometar

mPa·s – milipaskal sekunda

µm - mikrometar

mg/L -miligram po litri

kg/m³ – kilogram po kubnom metru

cm – centimetar

mL/kg – mililitar po kilogramu

1. UVOD

Naftna mrlja nastaje izljevom tekućih ugljikovodika u okoliš i predstavlja njegovo zagađenje. Nesreće, koje za posljedicu imaju izljev ugljikovodika, mogu se dogoditi tijekom jedne od mnogih faza životnog ciklusa ugljikovodika- istraživanja, eksploatacije, transporta i prerade nafte ili potrošnje naftnih derivata. Porastom proizvodnje ugljikovodika u svijetu, porastao je i broj nesreća u naftnoj industriji.

Čovjek je, izravno ili neizravno, najčešći uzročnik spomenutih nesreća koje, svaka u svojoj mjeri, imaju negativan utjecaj na okoliš, a samim time i na društvenu sliku naftne industrije. Čovjek, kao glavni uzročnik, treba napraviti sve u svojoj moći kako bi zaštitio okoliš u kojem i sam obitava, putem edukacije i pravovremenom reakcijom u slučaju izljeva.

Poznavanje ponašanja naftne mrlje na pojedinim površinama, a ono obuhvaća procese širenja, kretanja i razlaganja („starenja“) nafte, koji započinju izljevom nafte u okoliš, iznimno je bitno radi pravilnog pristupa sanaciji zagađenja. Kako će se naftna mrlja ponašati prije svega ovisi o vrsti ugljikovodika razlivenih po površini, a zatim i o vrsti i stanju površine te o vremenskim prilikama tijekom i nakon izljeva. Značajnije širenje vidljivo je kod naftnih mrlja nastalih izljevom lakših nafti i derivata, kao što su benzin i dizel, pogotovo na vodenim površinama, gdje će se, zbog djelovanja sile gravitacije i međufazne napetosti nafte i vode, naftna mrlja širiti horizontalno čak i kada na lokaciji izljeva nije prisutno značajnije djelovanje vjetra i vodenih struja.

Kako će se naftna mrlja ponašati ovisi i o lokaciji njenog izljeva. Radi široke rasprostranjenosti djelovanja naftne industrije, izljev nafte moguć je u pregršt različitih staništa i na različite vrste površine, o kojima će, uz klimatske uvjete i vremenske prilike na mjestu izljeva, ovisiti ponašanje naftne mrlje. Proces, do kojih prilikom izljeva nafte dolazi u različitim staništima, interakcijom nafte s okolišem u koji se izlila, će prouzročiti zagađenje tog staništa, koje je potrebno sanirati i pokušati dovesti okoliš u prvobitno stanje. Sanacija se izvodi prateći kriterije i standarde pojedinih država na čijem je teritoriju došlo do zagađenja okoliša ugljikovodicima, a njena uspješnost je propisana zakonskom regulativom u smislu sanacije staništa ispod maksimalno dozvoljene koncentracije ukupnih ugljikovodika u tom staništu. Svaka primjena neke od metoda sanacije zagađenja uvijek će uzrokovati poremećaje u životnim zajednicama i staništu lokaliteta, što ukazuje na bezuvjetnu opasnost od zagađenja i onečišćenja okoliša čak i pri njenoj pravovremenoj sanaciji.

Izljev nafte na tlu uzrokuje promjene fizikalno-kemijskih svojstava tla i samim time

gubitak njegove kakvoće. U slučaju izljeva ugljikovodika na vodene površine, pogotovo u mora ili oceane, prilikom pravilnog pristupa sanaciji zagađenja tog područja potrebno je uzeti u obzir niz faktora. Najvažniji okolišni faktori su: vjetar, dubina, a posljedično tome i valovi, morske struje i morske mijene.

Vjetar će, a posljedično i valovi, uz vodene struje utjecati na brzinu širenja mrlje na vodenoj površini i dodatno će stvarati probleme pri utvrđivanju njenog smjera kretanja. U priobalnom području, osim vjetra i valova, značajan utjecaj na smjer širenja naftne mrlje imaju i morske mijene, koje nastalo zagađenje (naftnu mrlju) mogu s morske površine dovesti do obale. Za predviđanje širenja i kretanja naftne mrlje važno je poznavati i dubinu mora, jer ona ima utjecaj na stvaranje i kretanje valova, a samim time i naftne mrlje na morskoj površini, biti brže u dubljem moru što je potrebno uzeti u obzir kako bi se primijenila odgovarajuća i propisana metoda sanacije zagađenja. Naftna mrlja će se, pod navedenim utjecajima, širiti sve dok viskoznost i sile inercije, koje djeluju od samog početka izljeva, ne prevladaju u njenom procesu kretanja. Istovremeno s procesima kretanja i širenja naftne mrlje, odvija se i niz procesa koji mijenjaju njena kemijska i fizikalna svojstva različenih ugljikovodika, a poznati su kao procesi razlaganja nafte ili engl. „*weathering*“.

Uz Merva Fingasa, autora koji ima bogato iskustvo u izučavanju naftnih izljeva, mnogo je autora opisalo ponašanje i starenje različenih ugljikovodika: James A. Fay (1971), Carlos Guedes Soares i Pedro José Sebastião (1995), William J. Lehr (2001). Mishra i Kumar su, u radu „*Weathering of Oil Spills: Modeling and Analysis*“ (2015), dali pregled jednažbi u kojima se opisuje i predviđa ponašanje naftne mrlje, čije je poznavanje od velike važnosti pri pravilnom pristupu zaustavljanja zagađenja. Američka Agencija za zaštitu okoliša (engl. *Environmental Protection Agency*, EPA) je 1999. godine objavila vodič kroz pravilno čišćenje pojedinih površina od zagađenja ugljikovodicima pod nazivom „*Understanding Oil Spills and Oil Spill Response*“ te je dala pregled posljedica izljeva ugljikovodika u određenim tipovima okoliša. U vodiču se upozorava na posljedice zagađenja ekosustava, utjecaja zagađenja na biljna, životinjska i ljudska staništa te poremećaja do kojih dolazi u prehrambenom lancu.

U ovom završnom radu bit će obrađeni procesi starenja naftne mrlje. Također, u njemu je dat i opis različitosti starenja naftne mrlje na različitim vrstama površina.

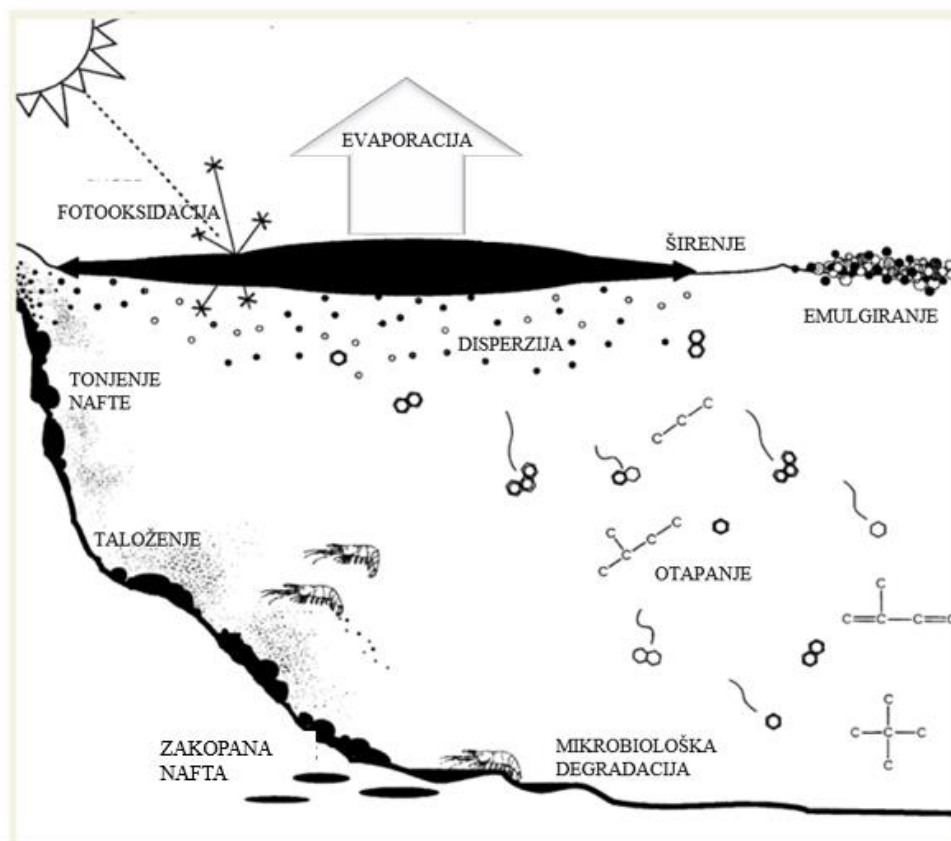
2. PROCESI STARENJA NAFTNE MRLJE

Neposredno nakon izljeva nafte u okoliš, istovremeno s procesima kretanja i širenja naftne mrlje, ista će biti podvrgnuta nizu fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa koji će, svaki u svojoj mjeri, utjecati na promjenu njenih kemijskih i fizikalnih svojstva. Navedeni procesi su poznati kao procesi starenja (razlaganja) nafte ili pod zajedničkim nazivom engl. „*weathering*“. Starenje naftne mrlje uključuje sve procese koji mijenjaju svojstva tekućih ugljikovodika tijekom njihovog boravka u okolišu.

Weathering uključuje sljedeće procese (Fingas 2000):

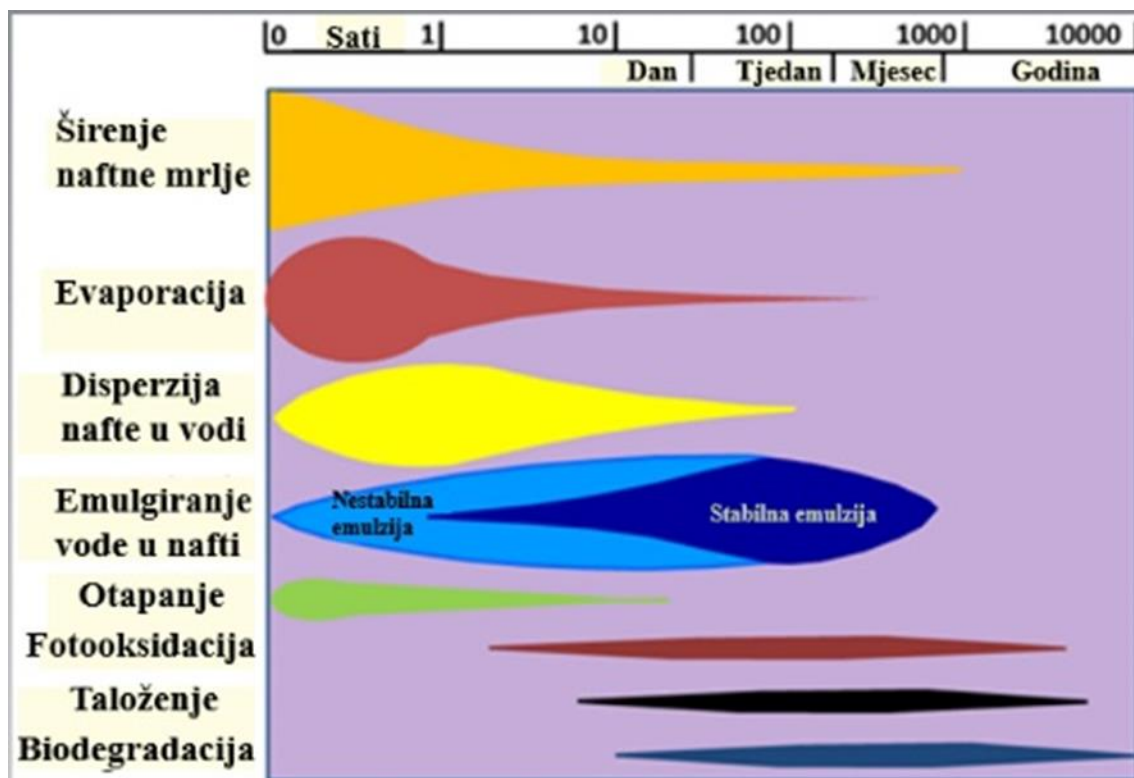
- evaporaciju,
- emulgiranje,
- prirodnu disperziju,
- otapanje,
- fotooksidaciju,
- taloženje,
- adheziju,
- interakciju nafte sa sitnim česticama,
- mikrobiološku degradaciju i
- stvaranje katranskih naslaga.

Procesi su navedeni prema redoslijedu njihove važnosti s obzirom na utjecaj na ukupni materijalni balans naftne mrlje. Proces starenja naftne mrlje prikazani su na slici 2-1.



Slika 2-1. Glavni procesi starenja naftne mrlje nakon izljeva u okoliš (Spill prevention 1999)

Svaki od procesa starenja naftne mrlje ima određen rok i intenzitet djelovanja na naftnu mrlju. Određeni procesi su intenzivniji neposredno nakon izljeva i najviše će utjecati na stanje mrlje i sam pristup njenoj sanaciji, dok se neki procesi odvijaju tijekom kasnijih faza starenja naftne mrlje, a do nekih u određenim situacijama uopće ne dolazi. Neki od navedenih procesa će pomoći pri sanaciji nastalog zagađenja, no većina će stvoriti nove, složenije probleme. Na slici 2-2. je dan prikaz trajanja i intenziteta pojedinih procesa razgradnje obične sirove nafte na površini vode.



Slika 2-2. Prikaz trajanja i intenziteta pojedinih procesa razgradnje obične sirove nafte na površini vode (Fernandes 2018)

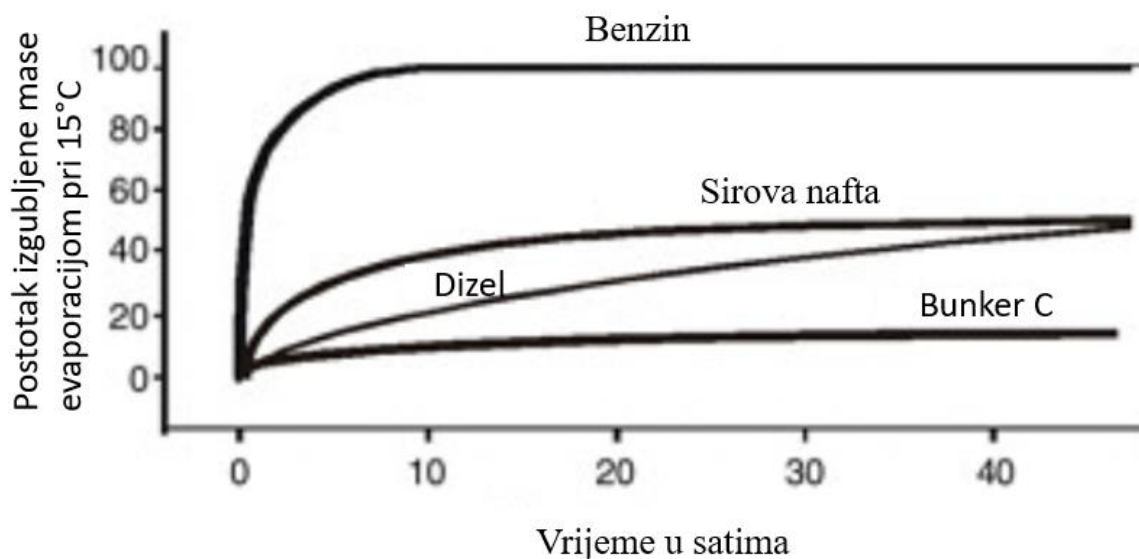
Procesi razlaganja nafte primarno ovise o njenom sastavu, mnogo više nego o vremenskim prilikama kojima je razlivena nafta izložena, iako odvijanje mnogih od njih značajno ovisi i o temperaturi. Tako primjerice, pri temperaturi od 15°C, 48 sati nakon izljeva, benzin će u potpunosti evaporirati, dok će za isto vrijeme evaporirati oko 60% dizela, 40% lake sirove nafte i samo oko 20% teške sirove nafte (Fingas 2000).

U nastavku će biti opisani procesi starenja naftne mrlje.

2.1. EVAPORACIJA

Evaporacija ili isparavanje je prijelaz površinskih molekula tekućine ili čvrstog tijela u plinovitu fazu (Proleksis enciklopedija 2012). Na starenje naftne mrlje najviše će utjecati upravo evaporacija lakših ugljikovodičnih komponenti. Smanjenje volumena naftne mrlje tijekom njenog starenja u okolišu izravno će ovisiti o intenzitetu isparavanja lakših komponenti izlivenih ugljikovodika. Gubitkom lakih aromatskih ugljikovodika smanjuje se

toksičnost nastale naftne mrlje, ali se istodobno, zbog njihovog isparavanja u zrak, zagađuje atmosfera. Proces evaporacije naftne mrlje započinje odmah neposredno nakon njenog izljeva u okoliš i najbrže se odvija u početku starenja nafte kao što je prikazano na slici 2-2. Značajno veća brzina i veći postotak izgubljene komponente ugljikovodika je također vidljiv i na prikazanoj slici 2-3.



Slika 2-3. Brzina evaporacije sirove nafte i različitih vrsta naftnih derivata pri 15°C (Fingas 2000)

Evaporacijom lakših komponenti nafte dolazi do povećanja viskoznosti i gustoće te smanjenja volumena naftne mrlje, što za posljedicu ima smanjenje površine naftne mrlje. Ukoliko ishlapi 40% mase naftne mrlje, viskoznost iste će se povećati i do 1000 puta, čime se usporava širenje naftne mrlje (Fingas 2000). Fingas također iznosi podatak da se evaporacijom 40% mase izlivenih ugljikovodika, gustoća naftne mrlje poveća za 10%, a temperatura plamišta i do 400%. Iz navedenih podataka je vidljiva važnost modeliranja brzine evaporacije naftne mrlje, kako bi se primijenio pravilan pristup njenoj sanaciji.

Nafta je mješavina velikog broja ugljikovodičnih i određenog broja neugljikovodičnih komponenti koje se, ovisno o vrsti nafte ili njenih derivata, u svakoj sirovoj nafti, pa tako i u svakom pojedinom naftnom izljevu, razlikuju u svojem masenom udjelu i broju. Promjenu materijalnog balansa ugljikovodika, koju je uzrokovala evaporacija, te posljedično ponašanje ugljikovodika u okolišu, je, radi kompleksnosti sastava ugljikovodika i različitosti svakog pojedinog okoliša, nemoguće sa stopostotnom sigurnošću

pretpostaviti. Kod izljeva ugljikovodika na kopnu, nakon što evaporiraju lakše komponente, preostali teži ugljikovodici na površini izljeva stvaraju opnu, koja onemogućuje daljnju evaporaciju, ali i neke druge procese starenja, što, kod izljeva nafte na vodene površine, nije slučaj.

Na brzinu evaporacije ugljikovodika najviše utječe temperatura okoline. U klimatskim područjima karakteriziranim visokim temperaturama, evaporacija će se, u odnosu na klimatska područja s nižim temperaturama, odvijati znatno brže, ali će isto tako i brže doći do njenog prestanka.

Evaporacija je u mnogim slučajevima najvažniji proces starenja naftne mrlje, ali ujedno i jedan od najkratkotrajnijih. Evaporacijom naftne mrlje smanjuje se njena toksičnost na mjestu izljeva i njen volumen, a ista može utjecati na pojavu tj. na ne odvijanje nekih od ostalih procesa starenja naftne mrlje, koji će biti opisani u nastavku.

2.2. EMULGIRANJE

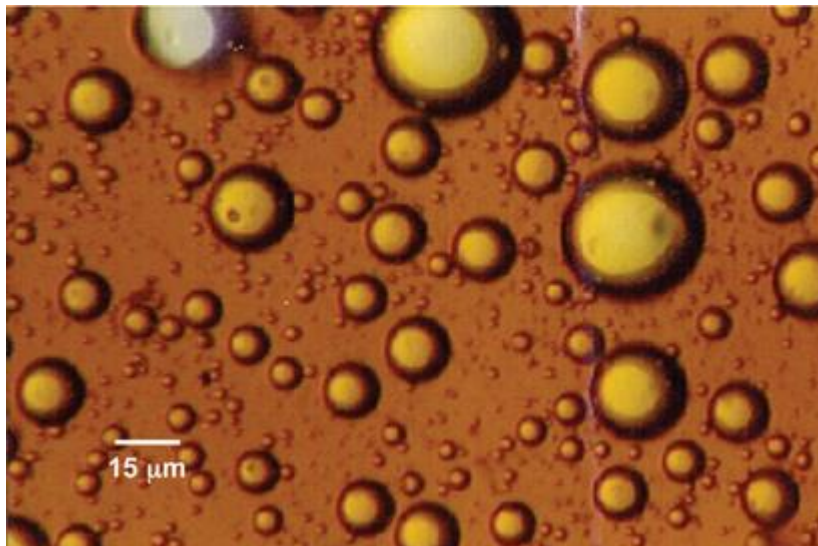
Emulgiranje je proces miješanja dvije tekućine koje se ne miješaju, u kojem je jedna tekućina raspršena u drugoj u obliku sitnih kapljica, najčešće promjera između 10^2 nm do 10^5 nm (Viličić 1963) Emulgiranjem će nastati disperzni sustav međusobno netopljivih ili slabo topljivih tekućina koji se naziva emulzija. Općenito se razlikuju emulzije vode u ulju i emulzije ulja u vodi.

U procesu starenja naftne mrlje nastaje emulzija vode u nafti. Emulgiranje vode u nafti se odvija usporedno s evaporacijom s razlikama u intenzitetu dvaju procesa tijekom vremena, pri čemu se evaporacija odvija intenzivnije u samom početku starenja naftne mrlje. Emulgiranje se, za razliku od evaporacije, koju prilikom izljeva nije moguće spriječiti, uvijek nastoji spriječiti, kako ne bi došlo do nastanka tzv. „čokoladne mahovine“, tj. nastanka stabilne emulzije vode u nafti koja sadrži više od 70% vode.

Proces emulgiranja vode u nafti, nakon izljeva ugljikovodika na morsku površinu, započet će djelovanjem energije mora na izljev. Sitne kapljice vode, veličine 10 do 25 μ m će, djelovanjem energije mora, prodrijeti u površinski sloj nafte. Stabilnost nastale emulzije vode u nafti ovisi o sastavu i viskoznosti izlivena nafte ili naftnih derivata. Ukoliko u sastavu izlivena nafte ili derivata težinski udio asfaltena i smola, koje nisu stabilizirane aromatima, iznosi 8%, nastat će stabilna emulzija (Fingas 2000).

Evaporacija lakih ugljikovodičnih komponenti pripomaže stvaranju stabilnijih

emulzija nakon određenog vremenskog razdoblja, jer se procesom evaporacije iz naftne mrlje gube laki aromatski ugljikovodici, koji stabiliziraju asfaltene i smole. Osim toga, evaporacijom lakših komponenti iz naftne mrlje dolazi do povećanja viskoznosti naftne mrlje, koja, kada dosegne tzv. kritične vrijednosti, omogućuje dodatno zadržavanje kapljica vode u naftnom sloju (Fingas 2000). Kako bi došlo do emulgiranja vode u nafti, tzv. kritični raspon vrijednosti viskoznosti nafte mora biti između 50 i 2000 mPa·s (Fingas i Fieldhouse 2011). Ukoliko je viskoznost nafte previsoka, sitne kapljice vode neće moći prodrijeti u površinski sloj nafte, a ukoliko je preniska, kapljice vode neće biti zadržane u stabilnoj emulziji. Na slici 2-4. prikazan je fotomikrografski prikaz emulzije vode u nafti, gdje je vidljiva veličina kapljica vode, a sliku je moguće digitalizirati te softverom za analizu slike dobiti točne dimenzije kapljica vode.



Slika 2-4. Fotomikrografski prikaz emulzije vode u nafti (Kokal 2007)

Prilikom miješanja vode i nafte moguć je nastanak četiri različita oblika emulzije vode u nafti. To su (Fingas 2000):

- „otopljena“ voda,
- „zadržana“ voda- nestabilna emulzija,
- polustabilna emulzija
- stabilna emulzija.

2.2.1. „Otopljena“ voda

„Najblaži“ oblik emulzije vode u nafti, koji pri sanaciji izlivenih ugljikovodika ne stvara velike probleme, je tzv. „otopljena“ voda u nafti. Do samo 1% vode je sposobno „otopiti“ se u nafti, što ujedno ne utječe na viskoznost, gustoću i ostala fizikalno-kemijska svojstva nafte (Fingas 2000).

2.2.2. „Zadržana“ voda

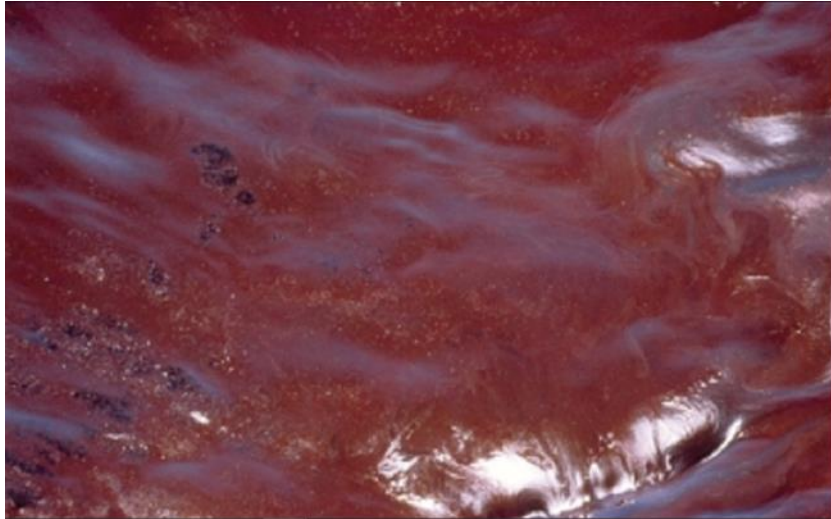
Drugi oblik emulzije vode u nafti, koji se najčešće javlja nakon nekoliko sati trajanja procesa evaporacije, je pojava nestabilne emulzije vode u nafti tj. zadržavanja kapljica vode zbog viskoznosti naftne mrlje. Naime, do pojave „zadržane“ vode dolazi kada je viskoznost naftne mrlje dovoljno velika da zadrži kapljice vode, ali zbog nedostatka asfaltena i smola u sastavu naftne mrlje ne dolazi do obljepljivanja zadržanih kapljica vode. Ako naftna mrlja sadrži odgovarajuću količinu asfaltena i smola, ali u sastavu naftne mrlje još uvijek postoji i dovoljan broj lakih aromatskih ugljikovodika, oni će stabiliziranjem asfaltena i smola onemogućiti njihovo djelovanje na kapljice vode (Fingas 2000). Zadržavanjem kapljica vode na taj način, stvara se nestabilna emulzija vode u nafti, pri čemu su kapljice vode samo „zadržane“ u površinskom sloju naftne mrlje. Prestankom djelovanja valova i smanjenjem energije mora, koja miješa vodu s površinskim slojem naftne mrlje, doći će, do razdvajanja vode i nafte radi površinske napetosti vode. Iako opisana emulzija može privremeno promijeniti izgled i svojstva naftne mrlje, radi njenog jednostavnog razbijanja, ista ne stvara veće probleme pri pravovremenoj sanaciji nastalog zagađenja.

2.2.3. Polustabilne emulzije

Berridge et al. (1968) su, mjereći nekoliko različitih fizikalnih svojstava emulzije vode u nafti, došli do zaključka kako do emulgiranja vode u nafti dolazi zbog prisutnosti asfaltena i smola u nafti. Razna naknadno provedena istraživanja, su pokazala kako do emulzije vode u nafti dolazi djelovanjem dviju sila: viskoznosti i elastičnih sila koje nastaju međufaznim djelovanjem asfaltena i smola. Smole su skupina nezasićenih ugljikovodika,

većih molekula u usporedbi s alifatskim ugljikovodicima i aromatima, koje, osim ugljikovodika, sadrže i atome kisika, sumpora i dušika. Lako se otapaju u parafinima i aromatima (Balen 2019). Asfalteni su najteže i najmanje reaktivne komponente sirove nafte, a definiraju se kao smjesa velikih organskih molekula većinom aromatske strukture. Asfalteni su skloni agregaciji, radi čega se talože pri određenim uvjetima, što stvara potencijalne probleme tijekom transporta i rafiniranja sirove nafte. Osim kao monomeri i agregati, asfalteni se u naftama mogu naći i u strukturi klastera nanoagregata, koji se formiraju u teškim naftama s visokom koncentracijom asfaltena (Balen 2019). Da bi došlo do stvaranja polustabilne emulzije vode u nafti težinski udio asfaltena i smola, koji nisu stabilizirani aromatima, u naftnoj mrlji mora biti minimalno 3% (Fingas 2000). Poznavanje masenog udjela asfaltena i smola u naftnoj mrlji te njihove reakcije s lakšim aromatskim spojevima je iznimno važno pri predviđanju ponašanja izlivena naftne mrlje i planiranju njene sanacije.

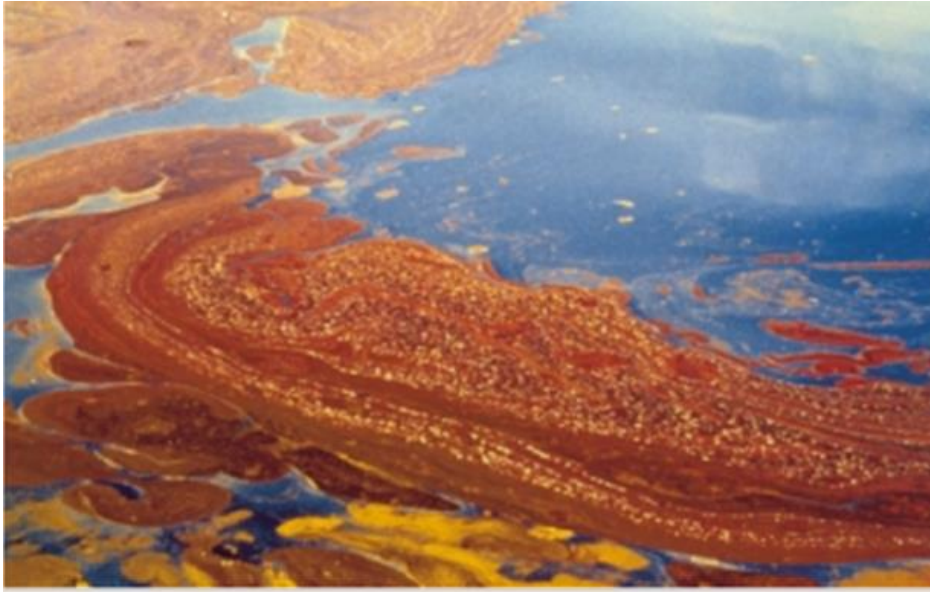
Prodorom kapljica vode u površinski sloj naftne mrlje, povećat će se njen volumen, što će ujedno utjecati i na materijalni balans izlivenih ugljikovodika. Viskoznost nastale polustabilne emulzije može biti veća i 20 do 80 puta od viskoznosti razlivena nafta tj. početne naftne mrlje, zbog čega, u slučaju nastanka polustabilnih emulzija vode u nafti, dolazi do usporavanja kretanja naftne mrlje po vodenoj površini (Fingas 2000). Polustabilne emulzije se mogu prirodno razbiti na naftu i vodu ili naftu, vodu i stabilnu emulziju, ali tek nakon duljeg razdoblja u kojem je neizbježan daljnji štetni utjecaj procesa starenja naftne mrlje u okolišu. Upotrebom deemulgatora, vrste posebnih kemikalija koje se koriste za odvajanje emulzija vode u nafti, moguće je razbijanje polustabilne emulzije na naftu i vodu. Uz naftu i vodu, može doći i do stvaranja stabilne emulzije upotrebom prevelike količine deemulgatora, jer su oni, kao i emulgatori, površinski aktivni agensi (Nguyen i Sadeghi 2012). Polustabilnu emulziju moguće je vizualno prepoznati po njenoj crvenkastosmeđoj boji kao što je vidljivo na slici 2-5.



Slika 2-5. Polustabilna emulzija vode u nafti (Fingas 2000)

2.2.4. Stabilne emulzije

Stabilne emulzije vode u nafti nastaju kada težinski udio asfaltena i smola, koje nisu stabilizirane aromatima, u naftnoj mrlji iznosi minimalno 8%. Nastankom stabilne emulzije dolazi do povećanja viskoznosti naftne mrlje i do 1000 puta u odnosu na viskoznost razlivene nafte tj. početnu naftnu mrlju, a volumen naftne mrlje se može povećati do čak 3 puta (Fingas 2000). Razlog tome je što nastala emulzija može sadržavati i do 70% vode. Stabilna emulzija vode u nafti, tzv. čokoladna mahovina, (engl. *chocolate mousse*) izgleda kao gotovo čvrsta plastična masa, a prikazana je na slici 2-6.



Slika 2-6. Stabilna emulzija vode u nafti- tzv. čokoladna mahovina (Fingas 2000)

Viskoznost naftne mrlje, iz koje nastaje stabilna emulzija vode u nafti, u prosjeku iznosi 300 mPa·s. U jednom danu se ta viskoznost pri nastanku stabilne emulzije vode u nafti poveća prosječno 400, a nakon tjedan dana prosječno 850 puta (Fingas i Fieldhouse 2011). Radi iznimnog povećanja u viskoznosti naftne mrlje, stabilne emulzije vode u nafti se ne kreću po vodenoj površini, a sklone su i stvaranju čvrstih nakupina, što sanaciju ovakvog zagađenja čini vrlo složenom i zahtjevnom. Nemogućnost kretanja stabilne emulzije pomaže pri sanaciji, jer sprečava daljnje širenje ugljikovodika, ali je nastalu formaciju nemoguće razbiti deemulgatorima niti sakupiti uređajima za mehaničko uklanjanje ugljikovodika s vodenih površina (engl. *skimmer*). Nedostatak hlapivih komponenti u stabilnoj emulziji također onemogućava njeno zapaljenje tj. primjenu agensa za spaljivanje. Nastankom stabilne emulzije nepovratno se gubi vrijedna sirovina (nafta ili naftni derivati), koju je, u slučajevima kada nije nastala stabilna emulzija, s vodene površine moguće ukloniti primjenom skimmera ili nekom od fizikalno-mehaničkih metoda, pa uz štetne ekološke utjecaje, proces emulgiranja u krajnjem slučaju nosi sa sobom i znatne ekonomske gubitke. Čekanje na prirodno razbijanje ovakve emulzije je beskorisno, jer može potrajati tjednima, a možda i mjesecima.

Stvaranje polustabilnih i emulzija mijenja tijekom procesa starenja naftne mrlje. Usporava ili onemogućuje eventualni daljnji proces evaporacije, kao i ostalih procesa starenja naftne mrlje, koji će biti opisani u nastavku ovog poglavlja.

2.3. PRIRODNA DISPERZIJA

Prirodna disperzija naftne mrlje nastaje kada valovi i druge turbulencije na morskoj površini razbijaju naftnu mrlju u kapljice, koje se onda raspršuju u vodenom stupcu (Raić et al. 2011). Male kapljice nafte veličine do 20 μm ostaju stabilne u vodenom stupcu kroz duže vremensko razdoblje, za razliku od većih kapljica, većih i od 100 μm , koje se u vodenom stupcu neće zadržati dulje od nekoliko sekundi te će, zbog sile uzgona težiti podizanju na površinu.

Uz valove i druge turbulencije na morskoj površini, veći udio lakših ugljikovodika u naftnoj mrlji je također preduvjet nastanka prirodne disperzije naftne mrlje. Teže sirove nafte se neće raspršiti u znatnijem obujmu i u pravilu predviđanje (modeliranje) prirodne disperzije pri izljevu takvih nafti nije potrebno.

Dispergirana nafta u vodenom stupcu može, djelovanjem vodenih struja, biti odnesena u priobalno područje ili drugo područje koje prethodno nije bilo zagađeno. Takvo područje može imati u potpunosti drugačije uvjete i tako stvoriti nove, dodatne probleme pri sanaciji zagađenja. Također, promjenom okolišnih uvjeta, moguće je podizanje dispergirane nafte na vodenu površinu te stvaranje nove naftne mrlje, ali isto tako i vezanje dispergirane nafte za sedimente na dnu (Fingas 2000).

Prirodno dispergirana naftna mrlja je vizualno lako prepoznatljiva po svjetlijoj boji od početne naftne mrlje, kao što je vidljivo na slici 2-7.



Slika 2-7. Laka sirova nafta prirodno dispergirana u vodi (Fingas 2000)

2.4. OTAPANJE

U sastavu naftne mrlje mogu se naći aromati male molekularne mase (benzen, toluen, etilbenzen i smjesa ksilena) te neke vrste smola koje su topive u morskoj vodi. Proces otapanja ugljikovodika odvija se u vodenom stupcu ispod naftne mrlje. Iako se samo jako mali postotak razlivenih ugljikovodika otopi u morskoj vodi, čime ne dolazi do znatne promjene u materijalnom balansu naftne mrlje, sprječavanje otapanja je izrazito važno zbog toksičnosti topivih aromatskih komponenti. Topivost aromatskih ugljikovodika prikazana je u tablici 2-1.

Tablica 2-1. Topivost pojedinih aromatskih ugljikovodika (National Research Council 2003.)

Komponenta	Topivost (mg/L)
Benzen	1700
Toluen	530
Etilbenzen	170
p-Ksilen	150
Naftalen	30
1-Metilnaftalen	28
1,3-Dimentilnaftalen	8
1,3,6-Trimetilnaftalen	2
Fluoren	2
Dibenzotiofen	1,1
Fenantren	1
Krizen	0,002

Djelomično otapanje ugljikovodika u moru odvija se odmah nakon izljeva nafte na morsku površinu i proces je starenja naftne mrlje koji, u usporedbi s ostalim procesima starenja, traje najkraće, jer lake komponente, osim što se otapaju u moru, također evaporiraju u zrak. U tom kratkom vremenu (neposredno nakon izljeva), otapanje može prouzročiti veliku štetu živom svijetu u moru, pogotovo u priobalnom području, gdje će koncentracija otopljenih ugljikovodika u plićem moru biti veća, a posljedično će se povećati i smrtnost živih organizama u tom području. Benzin, dizelsko gorivo i lake sirove nafte, u odnosu na ostale sirove nafte i naftne derivate, imaju najveću toksičnost (Fingas 2000). Toksičnost se često izražava oznakom LD₅₀ (engl. „*lethal dose*“, 50%) što je zapravo količina komponente koja će izazvati smrtnost 50% izložene populacije nekog živog bića u roku od, najčešće, 72 sata (Hrnčević 2018). Osweiler (2013) navodi da je LD₅₀ dizelskog goriva i benzina između 10 i 20 mL/kg, slatke sirove nafte oko 50 mL/kg, a kisele sirove nafte 75 mL/kg ukoliko se kod određenih životinja unese oralnim putem. Razlog tome je što male molekule aromata organizmi lakše apsorbiraju i posljedično prave najviše štete u okolišu od svih ugljikovodika.

2.5. FOTOOKSIDACIJA

Fotooksidacija je kemijski proces razgradnje površine polimera u prisutnosti kisika koji, uz djelovanje UV zračenja Sunca, djeluje na naftnu mrlju tijekom dugog vremenskog razdoblja mijenjajući njen sastav. Slično kao kod procesa otapanja, materijalni balans se kod većine naftnih mrlja djelovanjem fotooksidacije značajno ne mijenja, ali proces fotooksidacije vrlo često uzrokuje nastanak spojeva koji su toksični za okoliš. Nezasićeni ugljikovodici u sastavu naftne mrlje, u kontaktu s vodom i pod utjecajem Sunčevog svjetla, oksidiraju. Pri tome spajanjem atoma kisika i ugljika nastaju spojevi koji mogu biti iznimno toksični. Alifatske i aromatične komponente nafte na Suncu fotokemijski oksidiraju do polarnijih ketona, aldehida, karboksilnih kiselina i estera (National Research Council 2003). Nastali produkti su topiviji u morskoj vodi, čime dolazi do dodatnog zagađenja okoliša.

Fotooksidacija ugljikovodika također može, kondenzacijom peroksidnih intermedijara, dovesti i do stvaranja produkata veće molekularne mase. Nastali produkti s vodom mogu stvoriti stabilne emulzije, ili u konačnici i dovesti do stvaranja katrantskih ostataka. Katrantske ostatke je, kao i stabilne emulzije, veoma teško sanirati. Fotooksidacija stvara mnoge probleme pri sanaciji naftne mrlje, ali je ona također dugotrajan proces u starenju naftne mrlje, kao što je vidljivo na slici 2-2.

Intenzitet fotooksidacije ovisi o (National Research Council 2003):

- spektru i intenzitetu upadne svjetlosti,
- optičkim svojstvima površinske vode izmijenjenim naftnim ugljikovodicima i ostalim česticama,
- optičkim svojstvima razlivenih ugljikovodika te
- prisutnosti aktivatorskih spojeva i tvari koje smanjuju intenzitet fluorescencije.

Malo je poznato o fotooksidaciji kao procesu starenja naftne mrlje. Ovisno o sastavu razlivenih ugljikovodika, fotooksidacija, dovođenjem do emulgiranja vode u nafti, može usporiti kretanje i širenje naftne mrlje, ali, s druge strane, i otapanjem topivih komponenti iz naftne mrlje, dodatno zagađiti okoliš. Radi svega navedenog, pri sanaciji zagađenja nastalog izljevom ugljikovodika, bitno je poznavanje utjecaja fotooksidacije na nastalu naftnu mrlju, iako je riječ o dugotrajnom i sporom procesu koji je pravovremenom sanacijom moguće i spriječiti.

2.6. TALOŽENJE, ADHEZIJA I INTERAKCIJA NAFTE SA SITNIM ČVRSTIM ČESTICAMA

Samo najteži ugljikovodici imaju gustoću veću od gustoće morske vode, koja u prosjeku na površini iznosi 1025 kg/m^3 (Mackenzie et al. 2018). Iz tog razloga, razliveni ugljikovodici gotovo uvijek plutaju na površini morske vode. Do taloženja ugljikovodika na morsko dno će doći u slučaju povećanja gustoće ugljikovodika, čime će, zbog djelovanja gravitacijske sile, isti potonuti na dno. Povećanje gustoće razlivenih ugljikovodika karakteristično je za priobalna područja u kojima kapljice nafte dolaze u kontakt s čvrstim česticama u vodenom stupcu, vežu se na njih i tonu na dno. Također važan faktor pri povećanju gustoće razlivenih ugljikovodika su valovi, naročito u priobalnim područjima, jer podižu pijesak s dna, koji se miješa s naftom i na taj način zagađuju morsko dno.

Razni sedimenti na dnu mora će tijekom vremena prekriti istaložene ugljikovodike i uzrokovati trajno zagađenje zahvaćenog dna. U istraživanjima nekoliko izljeva ugljikovodika, utvrđeno je da se znatni postotak naftne mrlje (oko 10%), istaložio na morskom dnu (Fingas 2000). Toličke količine ugljikovodika mogu ozbiljno naštetiti živom svijetu na morskom dnu, tako nastalo naftno zagađenje je nemoguće sanirati .

Naftna mrlja, nakon određenog vremena starenja na morskoj površini, postane iznimno adhezivna i lijepi se na gotovo sve čestice s kojima dođe u kontakt. U slučaju da se zagađenje nastalo ugljikovodicima ne sanira na vrijeme, nafta može ostati u prirodi u raznim oblicima, vezana na obalnim pijescima ili dokove za brodove. Radi toga što naftna mrlja često sadrži arome i asfaltene velike molekularne težine, koji se prirodnim procesima ne razgrađuju lako, nafta u prirodi može ostati desetljećima (Fingas 2000).

Specifični slučaj tonjenja naftne mrlje je situacija gdje ona tone samo do određenog sloja u vodenom stupcu, a ne do dna, a uzrokovan je različitim gustoćama vode u vertikalnom presjeku vodenog stupca. Manja gustoća vode na morskoj površini, u odnosu na dublje dijelove, moguća je u priobalju, gdje u morski okoliš utječe slatka voda, npr. na ušćima rijeka, ili u područjima vrlo visoke temperature.

2.7. MIKROBIOLOŠKA DEGRADACIJA

Kao što čovjek koristi ugljikovodike u energetske svrhe, razni mikroorganizmi, primarno bakterije i gljivice te u određenoj mjeri heterotrofni fitoplanktoni, koriste ugljikovodike kao izvor energije. Ti su mikroorganizmi sposobni metabolizirati naftne ugljikovodike i koristiti ih kao hranu. Mikrobiološka degradacija ugljikovodika je prirodni proces starenja naftne mrlje, koji nije karakterističan za vodene površine radi manjeg sadržaja kisika u odnosu na kopnene porozne sredine u kojima je zrak. Procijenjeno je da je, kako bi se u potpunosti degradirala jedna litra nafte u vodenoj sredini, potrebna količina kisika u potpunosti otopljenog u 400 000 litara morske vode, čime je vidljiva važnost prisutnosti kisika u mikrobiološkoj degradaciji naftne mrlje (Fingas 2000).

Razgradnjom ugljikovodika mikroorganizmima nastaju spojevi oksida koji se daljnjom razgradnjom mogu pretvoriti u topive, toksičnije komponente. Osim što će brzina mikrobiološke degradacije najviše ovisiti o vrsti različenih ugljikovodika, temperatura okoline je također jedan od važnih čimbenika koji utječu na mikrobiološku degradaciju ugljikovodika. Većina mikroorganizama će bolje djelovati (razgrađivati ugljikovodike) pri višim temperaturama, iako su razne vrste mikroorganizama prilagođene temperaturama i ostalim klimatskim uvjetima okoline u kojoj obitavaju.

Mikrobiološka degradacija spada u spore procese starenja naftne mrlje, pri čemu će mikroorganizmima trebati tjedni da razgrade 50% dizelskog goriva u optimalnim uvjetima, a godine da razgrade do samo 10% sirove nafte u manje optimalnim uvjetima (Fingas 2000). Iz ovih razloga, pri početnom modeliranju ponašanja naftne mrlje, mikrobiološku degradaciju nije potrebno uzimati u obzir.

2.8. STVARANJE KATRANSKIH NASLAGA

Katranske naslage nastaju od ostataka teških sirovih nafti i ostalih težih produkata nafte nakon dugog razdoblja starenja naftne mrlje na morskoj površini i njihovog rastavljanja u manje mrlje. S obzirom na izgled i veličinu, razlikuju se dva tipa katranskih naslaga. To su katranske lopte i katranski pokrivači (Hrnčević 2018). Katranske lopte su veličine oko 10 cm u promjeru i prikazane su na slici 2-8. Veće katranske naslage, veće i od 1 metra, nazivaju se katranski pokrivači, a prikazani su na slici 2-9.



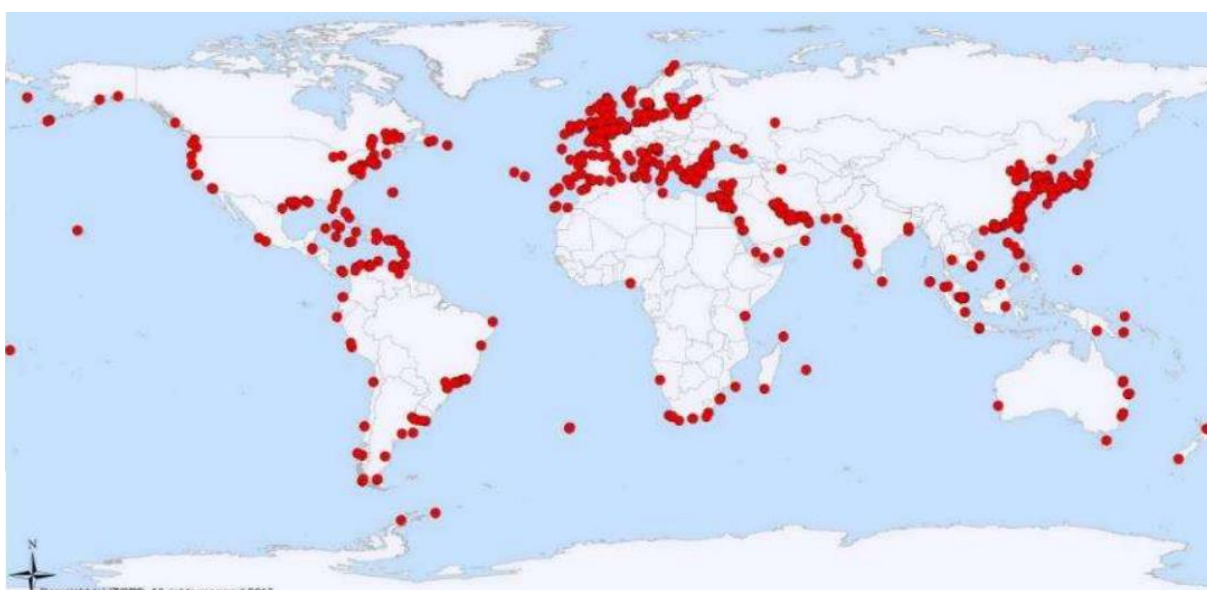
Slika 2-8. Razni tipovi katranskih lopti (McDonough 2005)



Slika 2-9. Veliki katranski pokrivači na obalama Mississippija nakon izljeva nafte u Meksičkom zaljevu 2010. godine (Huffpost 2010)

3. STARENJE NAFTNE MRLJE NA RAZLIČITIM POVRŠINAMA

Do izljeva ugljikovodika može doći na gotovo svim vrstama staništa i površina, zbog raznolikosti krajeva u kojima se izvode istraživanja, eksploatacija, transport i prerade nafte ili potrošnja naftnih derivata. S obzirom na opseg naftne industrije u svijetu, neizbježni su povremeni kvarovi opreme, zatajenje materijala, korozija, operativne i ljudske pogreške ili situacije na koje se ne može utjecati (vremenske prilike, potresi, uragani itd.), ali je potrebno biti prigodno spreman na njih. Na slici 3-1. su prikazane lokacije preko 750 izljeva ugljikovodika u 100 različitih država svijeta tijekom 2013. godine.



Slika 3-1. Lokacije više od 750 izljeva ugljikovodika u svijetu u 2013. godini (ITOPF 2013)

Na slici je vidljiva učestalost izljeva u marinskom području te važnost poznavanja ponašanja naftne mrlje u tom području. Prethodno poglavlje obuhvaća procese starenja naftne mrlje upravo u marinskim područjima, dok će u ovom poglavlju biti dan opis starenja naftne mrlje u ostalim okolišima.

3.1. STARENJE NAFTNE MRLJE NA TLU

Tlo je rastresit sloj na površini Zemlje, koji ima mnoge važne uloge u svakodnevom životu ljudi i raznoraznih drugih živih bića. Biljkama i životinjama, osim za stanište, služi i

kao izvor hrane i hranjivih tvari. Čovjek tlo iskorištava za uzgoj hrane i dobivanje čiste vode već tisućama godina. Očuvanje kakvoće tla i zaštita bioraznolikosti su jedni od najvećih izazova stavljenih pred naftnu industriju.

Ponašanje razlivenih ugljikovodika na tlu će ovisiti ponajviše o vrsti samih ugljikovodika i vrsti tla. Što je tlo propusnije, ugljikovodici će u njegovu strukturu prodrijeti dublje i njihova sanacija će biti otežana. Tlo s visokim postotkom sadržaja humusa ili glina je, u slučaju zagađenja, također teže sanirati, radi njihove sposobnosti vezanja zagađivača na svoju površinu. Nakon izljeva na površini, razliveni ugljikovodici će se u tlu širiti vertikalno prema dolje sve dok ne naiđu na sloj manje propusnosti, nakog čega će započeti njihovo horizontalno širenje sve dok se ne potroši tlak potreban za njihovo širenje ili dok oni ne naiđu na prepreku.

Starenje naftne mrlje, osim o vrsti ugljikovodika, najviše će ovisiti upravo o površini na kojoj je došlo do izljeva. Za razliku od vodene površine, evaporacija naftne mrlje se na tlu može znatno usporiti ukoliko se na površini naftne mrlje stvori površinski sloj (opna) znan i kao „kora“. Do stvaranja kore dolazi jer nema miješanja ugljikovodika s vodom, zbog čega, u slučaju kopnenog izljeva ugljikovodika, nakon evaporacije lakših komponenti iz naftne mrlje, smole i ostale teže komponente ostaju na površini naftne mrlje, pri čemu stvaraju koru kojom na određen način od okoliša izoliraju ostatak razlivenih ugljikovodika i tako onemogućuju daljnju evaporaciju naftne mrlje (Fingas 2000).

Ukoliko ugljikovodici započnu prodiranje u propusno tlo, na svojem će putu obljepljivati čestice tla te tako mijenjati njegova fizikalo- kemijska svojstva. Kako ugljikovodici na svom putu u tlu ispunjavaju pore, iz njih istiskuju zrak i tako stvaraju anaerobne uvjete, pri čemu svi aerobni organizmi ugibaju. Pri tome se mijenja i mikrobiološka slika tla i razvijaju se nove vrste bakterija, koje razgrađuju ugljikovodike kako bi dobile potreban ugljik. Bakterije pri tome proizvode ugljikov dioksid, koji se u tlu otapa u podzemnim vodama, čime nastaju bikarbonatni i karbonatni ioni radi kojih dolazi do promjene reakcije tla tj. tlo postaje više kiselo. Kiselost tla i nedostatak kisika, koji su uzrokovali ugljikovodici svojim prodorom kroz porni prostor tla, će dovesti do pojave denitrifikacije, biokemijskog procesa koji, kada je pH tla manji ili jednak od 5, uzrokuje redukciju nitrata do molekularnog dušika, koji se u plinovitom obliku gubi iz tla (Vukadinović i Vukadinović 2011). Također, prilikom zagađenja tla naftnim ugljikovodicima dolazi i do poremećaja odnosa između količine ugljika i dušika u tlu što uzrokuje poremećaje u biljnoj ishrani i dovodi do skraćivanja dušikovog ciklusa (Hrnčević 2018).

Tlo je nezamijenjivi prirodni resurs i pruža vezu između zraka, stijena, vode i živog svijeta te je dio čovjekovog okruženja. Tlo je važan izvor hrane, goriva i vlakana, koji su potrebni mnogim živim organizmima i njegovo zagađenje naftnim ugljikovodicima predstavlja ozbiljan ekološki problem u svijetu. Izljevi ugljikovodika u tlo mogući su prilikom uporabe poljoprivrednih i industrijskih proizvoda na bazi ugljikovodika ili u većoj mjeri prilikom istjecanja iz podzemnih spremnika te istjecanjem za vrijeme transporta ugljikovodika. Prije primjene metode sanacije takvog zagađenja potrebno je imati na umu da se i samom primjenom bilo koje od metoda sanacije uvijek uzrokuju poremećaji u životnim zajednicama i staništu lokaliteta. Na tlu se razlikuju mnogi tipovi staništa i svakom staništu je potrebno pristupiti odgovarajućom sanacijskom metodom.

Urbana staništa i staništa uz cestu sadrže uređene površine, kao što su beton i asfalt, koje same po sebi već zagađuju okoliš, ali sanacija ugljikovodika s takvih površina je jednostavna, a izljevi su ograničeni, jer ih najčešće uzrokuje prometna nesreća autocisterni (Slika 3-2.).



Slika 3-2. Izljev ugljikovodika iz autocisterne na autocesti kod New Jerseyja (abc7NY 2019)

S druge strane, poljoprivredna područja su, prilikom izljeva ugljikovodika, za sanaciju vrlo složena i zahtjevna. Takva područja sadrže velike količine humusa, koji veže organske spojeve, a kako su najčešće preorana imaju i veliku sekundarnu propusnost, što

omogućuje razlivenim ugljikovodicima da prodru dublje do podzemnih voda. Prioritet pri sanaciji poljoprivrednih područja je povratak proizvodne uloge tla i brza reakcija kako ne bi došlo do dubljeg širenja ugljikovodika kroz tlo (Hrnčević 2018).



Slika 3-3. Izljev ugljikovodika iz podzemnog cjevovoda na poljima pšenice u Sjevernoj Dakoti (Global Research 2013)

Suhi pašnjaci također pripadaju propusnim i poroznim staništima, čija vegetacija veže na sebe razlivenne ugljikovodike. Vegetacija je pretežito trava, koju je vrlo jednostavno odstraniti, čime je veći dio onečišćenja saniran, a takvo je stanište moguće brzo rekultivirati (Hrnčević 2018).



Slika 3-4. Izljev ugljikovodika u suhim pašnjacima u Sjevernoj Dakoti (msn 2019)

Nisko šumsko raslinje će prilikom izljeva ugljikovodika u šumskim staništima biti najviše pogođeno i dobro će zadržavati naftu na površini i u površinskim slojevima svojim korijenjem. Kod izljeva ugljikovodika u područjima visokog šumskog raslinja i drveća, potrebna je brza reakcija kako ne bi došlo do obljepljivanja korijenja drveća ugljikovodicima, pri čemu šume odumiru, a potrebno je dugo vremena da se obnove. U slučaju zagađenja šumskog staništa, drveće često onemogućava pristup zagađenoj lokaciji mnogim vrstama mehanizacije, koje bi mogle pomoći pri sanaciji zagađenja, tako da se većina sanacija razlivenih ugljikovodika u šumskim staništima odvija ručno. Uspješna metoda sanacije šumskog područja je plavljenje terena, čime se podiže vodno lice, koje će podiže ugljikovodike prema površini, gdje ih je onda lakše pokupiti pumpom (Hrnčević 2018).



Slika 3-5. Izljev ugljikovodika u šumama kalifornijskog rezervata (wvxu 2016)

Izljevi ugljikovodika u močvarnim područjima predstavljaju najveće probleme pri sanciji. Močvarna tla su natopljena vodom, visokog vodnog lica i velike bioraznolikosti te pripadaju staništima kojima nije jednostavno pristupiti. Dovođenje mehanizacije u močvarno područje može napraviti više štete od puštanja prirodi da sama ukloni zagađenje (Hrnčević 2018).



Slika 3-6. Primjer izljeva ugljikovodika u močvarnom području (CNN 2010)

Sjeverna močvarna područja, tajge, nakon izljeva ugljikovodika najpogodnije je ručno sanirati, dok je kod područja tundre idealno pustiti prirodi da sama sanira nastalo zagđenje. Za područja tajge i tundre u većoj ili manjoj mjeri je karakterističan permafrost, sloj zaleđena tla ispod površine Zemlje, gdje godinama temperatura može biti ispod temperature ledišta.

3.2. STARENJE NAFTNE MRLJE NA LEDU

Izljevi ugljikovodika na zamrznutim površinama karakteristični su za arktička područja i naftom bogate sjeverne države Kanade i Rusije te američke savezne države Aljaske, gdje se nalaze područja permafrosta. Poznavanje ponašanja nafte na ledu vrlo je važno kompanijama zaduženim za transport ugljikovodika kroz zaleđena područja.

Zbog niskih temperatura, nafta će se na ledu širiti sporije nego na drugim površinama, što pogoduje sanaciji razlivenih ugljikovodika. Na ledu neće doći do nastanka tanke naftne mrlje, kao što je to slučaj na vodi, jer će na niskim temperaturama doći do stinjavanja nafte i stvaranja debele naftne mrlje. Evaporacija razlivenih ugljikovodika na niskim temperaturama je također ograničena, čime se ne gube vrijedne sirovine. Pokretni dio nafte na ledu će nastojati popuniti sve udubine, procjepe i nepravilnosti u ledu te se zadržati na njima što će olakšati sanaciju naftne mrlje. Ipak, zaleđenim područjima je teško pristupiti, a uvjeti rada su ponekad neizdrživi, zato je sanacija naftne mrlje na ledu složenija od sanacije većine drugih pogođenih područja, a ujedno je i skuplja.



Slika 3-7. Sanacija ugljikovodika na zaleđenom području (SSPA 2010)

4. ZAKLJUČAK

Starenje naftne mrlje i njeno ponašanje u okolišu uvelike ovisi o vrsti ugljikovodika, okolišu u kojem se našla i površini po kojoj se izlila. Na starenje različenih ugljikovodika, a time i posljedično na primijenjenu metodu sanacije nastalog zagađenja, će utjecati velik broj čimbenika. Početni sastav različenih ugljikovodika je među najvažnijim čimbenicima koji će presuditi o sudbini naftne mrlje. Za razliku od okolišnih čimbenika, sastav ugljikovodika je poznat i u početnom trenutku izljeva će uvijek biti isti, bez obzira na mjesto gdje se nesreća dogodila.

Transport ugljikovodika pokriva gotovo sve vrste okoliša, u kojima će velik broj različitih čimbenika utjecati na ponašanje ugljikovodika nakon njihovog izlijevanja u određenom staništu. Temperatura i vremenske prilike su promjenjivi i nepredvidivi čimbenici, koji imaju veliki utjecaj na starenje naftne mrlje. Radi velikog broja promjenjivih okolišnih čimbenika, nemoguće je precizno pretpostaviti intenzitet i trajanje pojedinih procesa starenja naftne mrlje. Ipak, moguće je referirati se na mnoga provedena istraživanja prilikom različitih izljeva ugljikovodika i utvrđene korelacije, koje nude uvid u najbolji mogući pristup sanaciji zagađenja.

Evaporacija i emulgiranje su dva najutjecajnije procesa prilikom izljeva ugljikovodika na vodene površine i, osim što će promijeniti sastav ugljikovodika, imat će najveći značaj u daljnjem starenju naftne mrlje i posljedičnom zagađenju životne sredine. Prilikom izljeva nafte na tlo, tekstura i sastav tla će odlučivati o kretanju i starenju naftne mrlje više nego određeni fizikalno-kemijski procesi, koji se javljaju prilikom izljeva u vodenim staništima. Iako su, na sreću, rijetke, havarije se mogu dogoditi i u ljudskom staništu i na radnim mjestima ljudi, pa je radi zapaljivih i eksplozivnih osobina ugljikovodika, veoma bitno spriječiti da se takvi izljevi i erupcije ikada dogode. Sigurnost ljudi i ostalih živih bića te njihovih staništa treba biti ispred ekonomske važnosti izljevom izgubljenih sirovina. Kako su ugljikovodici i dalje najvažnija energetska sirovina, ogromna količina ugljikovodika cirkulira svijetom te je veliki postotak Zemljine površine u svakodnevnoj opasnosti od izljeva ugljikovodika i zagađenja. Nemoguće je spriječiti i predvidjeti povremene nesreće koje se događaju u naftnoj industriji, ali ih je neophodno, i moguće, smanjiti na minimum pravovremenim održavanjem i odabirom odgovarajuće opreme te obukom radnika i podizanjem njihove svijesti o opasnosti, ovog i dalje za svijet, bitnog fluida.

5. POPIS LITERATURE

1. BALEN, T., 2019. Analiza asfaltena. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek.
2. BERRIDGE, S.A., DEAN, R.A., FALLOWS, R.G., FISH, A., 1968. The Properties of Persistent Oils at Sea. *Journal of the Institute of Petroleum*, 54, pp. 300-309.
3. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999. Understanding Oil Spills and Oil Spill Response.
4. FAY, J.A., 1971. Physical processes in the spread of oil on a water surface. In *International Oil Spill Conference*, American Petroleum Institute 1971(1), pp. 463-467.
5. FERNANDES, R., 2018. Risk Management of Coastal Pollution from Oil Spills Supported by Operational Numerical Modelling. Universidade de Lisboa, Instituto Superior Tecnico.
6. FINGAS, M., 2000. *The Basics of Oil Spill Cleanup: Second Edition*. Boca Raton: CRC Press.
7. FINGAS, M., FIELDHOUSE B., 2011. Water-in-oil emulsions: Formation and Prediction. Banff: The 34th AMOP Arctic and marine oilspill conference, 2011.
8. FINGAS, M., HOLLEBONE, B., 2013. Oil Behavior in Ice-Infested Waters. *Studija*. Halifax: AMOP Technical Seminar, 2014(1): 110-135.
9. HRNČEVIĆ, L. 2018. Zaštita okoliša u naftnom rudarstvu – materijali s predavanja, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.
10. KOKAL, S.L., 2007. *Petroleum Engineering Handbook: Volume I – General Engineering: Chapter 12 – Crude Oil Emulsions*. Society of Petroleum Engineers.
11. LEHR, W.J., 2001. Review of modeling procedures for oil spill weathering behavior. *Advances in Ecological Sciences* 9, pp. 51-90.
12. MISHRA, A.K., KUMAR, G.S., 2015. *Weathering of Oil Spill: Modeling and Analysis*. Chennai: Elsevier.
13. NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2003. *Oil in the Sea III: Inputs, Fates and Effects*. Washington D.C.: The National Academies Press.
14. NGUYEN, D.T., SADEGHI N., 2012. Stable Emulsion and Demulsification in Chemical EOR Flooding: Challenges and Best Practices. Society of Petroleum Engineers.
15. RAIĆ, K., SLIŠKOVIĆ, M., JELIĆ MRČELIĆ, G., 2011. Uporaba disperzanata za uklanjanje uljnog onečišćenja. *Naše more*, 58(5-6)/2011, str. 201-205.
16. SEBASTIAO, P., SOARES, C.G., 1995. Modeling the fate of oil spills at sea. *Spill*

Science & Technology Bulletin 2(2), pp. 121-131.

17. U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR, 2003. Northwest National Petroleum Reserve – Alaska, Draft Integrated Activity Plan / Environmental Impact Statement: Volume 2.
18. VUKADINOVIĆ V., VUKADINOVIĆ V., 2011. Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet Osijek.

Internet izvori

19. MACKENZIE, F.T.; DUXBURY, A.C.; BYRNE, R.H.; 14.08.2018. Seawater: Density of Seawater and Pressure.
URL:<https://www.britannica.com/science/seawater/Density-of-seawater-and-pressure> (26.06.2020.)
20. OSWEILER, G.D., 2013. Overview of Petroleum Product Poisoning.
URL:<https://www.merckvetmanual.com/toxicology/petroleum-product-poisoning/overview-of-petroleum-product-poisoning> (01.09.2020.)
21. ROSER, M., 2013. Oil Spills.
URL:<https://ourworldindata.org/oil-spills> (27.06.2020.)
22. VILIČIĆ, Ž., 1963. Emulgiranje. Hrvatska tehnička enciklopedija, 313-319.
URL:<https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/emulgiranje.pdf> (17.06.2020.)
23. SPILL PREVENTION. Fate of Oil and Weathering.
URL:<http://www.oilspillprevention.org/~~/media/Oil-Spill-Prevention/spillprevention/r-and-d/dispersants/3-fate-of-oil-and-weathering.pdf> (11.05.2020.)
24. ITOPF, 2018. Weathering.
URL:<https://www.itopf.org/knowledge-resources/documents-guides/fate-of-oil-spills/weathering/> (09.05.2020.)
25. PROLEKSIS, 22.06.2012. Evaporacija.
URL: <https://proleksis.lzmk.hr/20230/> (12.05.2020.)
26. MCDONOUGH, C., 2014. Oil Spill Sleuth use Chemical Fingerprinting to Identify Sources of Tar Balls.
URL:<https://oceanbites.org/oil-spill-sleuths-use-chemical-fingerprinting-to-identify->

[sources-of-tar-balls/](#) (26.06.2020.)

27. HUFFPOST, 2010. Gulf Oil Spill: Mississippi Coast Hit with Tar Mats the “Size of School Buses”.

URL:https://img.huffingtonpost.com/asset/5bb162ca1f00002e01234466.jpeg?ops=scale-fit_720_noupscale (27.06.2020.)

28. ITOPF, 2013. Large Scale Oil Spill Response: Global Best Practice.

URL:<https://mmpi.gov.hr/UserDoc-s/Images/arhiva/Large%20Scale%20Oil%20Spill%20Response%20-%20global%20best%20practice-ITOPF.pdf> (31.08.2020.)

29. ABC7NY, 2019.

URL: <https://abc7ny.com/tanker-truck-new-jersey-marlboro-crash/5151216/> (23.07.2020.)

30. GLOBAL RESEARCH, 2013. What a Typical Oil Pipeline Spill/Rupture in Dakota Farmland Looks Like.

URL:<https://www.globalresearch.ca/what-a-typical-oil-pipeline-spillrupture-in-dakota-farmland-looks-like/5619088> (23.07.2020.)

31. MSN, 2019. Oil spill casts doubt safety of proposed Keystone XL.

URL:<https://www.msn.com/en-us/news/us/oil-spill-casts-doubt-safety-of-proposed-keystone-xl/ar-BBXta63?li=BBnb2gh&page=4> (23.07.2020.)

32. WVXU, 2016. Settlement Reached in Oak Glen Oil Spill.

URL:<https://www.wvxu.org/post/settlement-reached-oak-glen-oil-spill#stream/0> (23.07.2020.)

33. CNN, 2010. Never let a good oil spill go to waste.

URL:https://money.cnn.com/2010/06/10/news/economy/oil_spill_waste/index.htm (23.07.2020.)

34. SSPA, 2010. Oil in Ice – a challenge in oil spill response?

URL: <https://www.sspa.se/ice/challenge-oil-ice> (23.07.2020.)

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno na temelju znanja stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu služeći se navedenom literaturom.



JURE MARTI



KLASA: 402-04/20-01/41
URBROJ: 251-70-03-20-3
U Zagrebu, 11.09.2020.

Jure Marti, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM: 602-04/20-01/41, UR.BROJ: 251-70-12-20-1 od 04.03.2020. godine priopćujemo temu završnog rada koja glasi:

STARENJE NAFTNE MRLJE

Za voditeljicu ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o završnom ispitu dr. sc. Lidia Hrnčević, izvanredna profesorica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Voditeljica

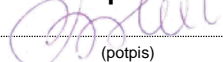


(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Lidia Hrnčević

(titula, ime i prezime)

**Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite**

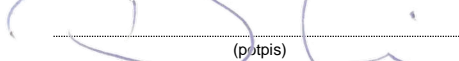


(potpis)

Doc. dr. sc. Vladislav Brkić

(titula, ime i prezime)

**Prodekan za nastavu i
studente**



(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Dalibor Kuhinek

(titula, ime i prezime)