

СЕРНОКИСЛЫЕ ГУДРОНОВЫЕ ОЗЕРА И МЕТОДЫ ИХ УТИЛИЗАЦИИ

Юрченко А.А., CORVUS Company

Поляков А.А., CORVUS Company

С начала прошлого века усилено развивается нефтехимическое производство. В результате начало образовываться и накапливаться большое количество отходов. При некоторых технологических процессах, таких, как производство светлых масел, очистка парафинов, производство присадок, моющих средств, где применяется серная кислота или олеум в качестве реагента или катализатора, как побочный продукт (отходы) образуется большое количество серноокислых гудронов.

К 30-ым годам прошлого века их стало так много, что эти серноокислые гудроны стали свозить и накапливать в специально подобранных естественных углублениях: карьерах, оврагах, лагунах. Накопившееся за эти годы индустриальное наследие прошлого века (гудроновые озера и т.д.) требует экологически безопасного решения. Серноокислые озера опасны не только тем, что в них имеется серноокислый гудрон, но так же и тем, что в эти озера нелегально сбрасывались бочки с опасными химическими отходами, какие-то вещества, обеспечившие большое содержание ртути, свинца и других металлов и даже радиоактивные отходы. А в некоторых, со времен второй мировой войны, остались даже неразорвавшиеся бомбы.

Известны зарегистрированные серноокислые гудроновые озера в Великобритании, Германии, Бельгии, Голландии, США, России, Китае и других странах.

Одним из наиболее опасных мест в Европе является район, недалеко от Rieme (Бельгия), где расположены три озера (лагуны) серноокислого гудрона. Здесь собирался серноокислый гудрон после химической очистки масел посредством олеума (концентрированной серной кислоты). В начале и середине двадцатого века олеум добавлялся в масла для извлечения примесей и тяжелых молекул, которые поглощались смолистыми веществами. После удаления гудрона, масла фильтровались через землю Фуллера для удаления остатков гудрона и кислот. Как кислый гудрон, так и отработанная земля Фуллера сбрасывались в озеро, недалеко от места производства [1].

С началом второй мировой войны площадь серноокислого гудронового озера являлась стратегической целью для немецких самолетов, а в мае 1944 года на это озеро были сброшены авиационные бомбы ВВС США. По статистике от 10 до 20% от общей суммы сброшенных бомб могут не взорваться (неразорвавшиеся боеприпасы – НРБ).

С момента создания нефтехимического производства возле Rieme, вблизи канала Ghent-Terneuzen, были образованы три озера серноокислого гудрона. Состав кислых гудронов в этих озерах видоизменяется, в зависимости от периода производства и возраста гудрона. Крупнейшее озеро, площадью около 2 гектаров, содержит гудроны, накапливающиеся в период до второй мировой войны. Два других озера, небольшие – 0,5 гектара, содержат жидкие и вязкие гудроны. В общей сложности, в озерах содержится около 200 000 тонн гудрона (см. рис.1).



Рис. 1 Серноокислые озера возле Rieme

Для того, чтобы оценить всю опасность от воздействия гудроновых озер, в том числе на грунтовые и подземные воды, необходимо удалить источник загрязнения. Поэтому заказчик вместе с консультантом по вопросам экологии решили: удалить содержимое всех озер (лагуны), нейтрализовать, стабилизировать и отвердить гудрон, и уложить отвердевший материал в контролируемые отсеки (ячейки) на сформированном озере пространстве.

После удаления источника, на втором этапе восстановления – переработка загрязненной земли вне территории лагуны (озера), а на третьем этапе – переработка грунтовых вод в окрестностях озера (лагуны). Благодаря своему инновационному подходу к вопросу восстановления и стабилизации, для выполнения первого этапа работы была назначена в качестве подрядчика фирма DEC (DEME Environmental Contractor) NV.

В соответствии с граничными условиями концепции восстановления, которая была создана заказчиком и консультантом по вопросам экологии и согласована с Агентством по Экологии Фландрии (OVAM), DEC NV разработала схему восстановления, которая в основном включает:

1. Методологию экскавации материала озера (лагуны) с учетом неразорвавшихся боеприпасов и большой эмиссии диоксида серы SO_2 .

2. Расчет и формулу смеси, конструкцию и строительство оборудования для стабилизации и отверждения материала лагуны с учетом строгих геотехнических и химических требований, предъявляемых заказчиком и OVAM.

3. Проектирование и строительство установки для переработки воды лагуны и грунтовых вод.

4. Проектирование и строительство контролируемого вмещающего пространства для хранения стабилизированного материала лагуны (озера).

Изготовление конструкций и пилотные испытания были проведены с апреля 2004 года до конца ноября 2005 года. Полномасштабные испытания для комиссии состоялись с марта 2005 года по февраль 2006 года. Сразу после испытаний работа началась. График окончания – конец 2009 года.

Основными факторами риска при выполнении восстановления лагун были:

- содержание лагун: серноокислый гудрон и поверхностный слой воды, и грунтовые воды с pH около 2, а также условия - враждебные как человеку, так и машинам;

- недостаток устойчивости дамб лагун, которые не могут быть укреплены из-за наличия в окрестностях жилищ, а также трубопроводов с горючими взрывоопасными продуктами;

- потенциальные выбросы SO_2 - раздражающего и токсичного газа. Для предотвращения попадания газа в атмосферу необходимо постоянное присутствие поверхностного водяного слоя как водяного затвора. Эти выбросы должны быть адекватными для безопасности работающего персонала, безопасности населения, минимизации неудобств для соседей;

- потенциальное присутствие НРБ после второй мировой войны. НРБ, в основном, включают авиационные бомбы 200 кг и 400 кг, некоторые небольшие 40 кг, артиллерийские гранаты и потенциальные бомбы с химическими детонаторами;

- вблизи проходящие трубопроводы с горючими и взрывоопасными продуктами, над землей и под землей, включая газопроводы высокого давления для водорода и природного газа;

- расположенные вблизи сернокислого озера дома, некоторые просто за оградой;

- расположенные по соседству компании, в основном нефтехимические.

Для выполнения главной задачи с учетом рисков была создана команда экспертов, специалистов в своем поле деятельности, которые могли решать задачи по всем направлениям. Был разработан детальный план.

Учитывая опасность, вызванную потенциальными выбросами SO_2 , DEC были приняты жесткие технические решения: полная автоматизация и управление из диспетчерской, находящейся под повышенным давлением, в то время как производственный цех находился под постоянным разрежением (пониженным давлением). Это было наиболее трудное решение с технической точки зрения. Помимо стандартных средств индивидуальной защиты, были использованы и химически стойкие Тувец комбинезоны, перчатки и защитные очки.

Мониторинг оборудования включал портативные газовые детекторы для проведения измерений как внутри, так и снаружи границы очищаемой местности и постоянные газовые детекторы по периметру местности с постоянной регистрацией и соединенные с автоматической системой тревоги.

Все, кто приступал к работе инструктировались, и вопросы безопасности рассматривались всеобъемлюще. Была разработана специальная «Оценка безопасности». Каждое происшествие было проанализировано, чтобы выявить причины. В сложных ситуациях использовался подход – анализ «древа ошибок». О ситуации информировалась общественность.

В результате разработанных мероприятий восстановление сернокислого гудронового озера (лагун), которое являлось уникальным по любым глобальным стандартам, решалось эффективно и безопасно.

За выдающиеся достижения в области безопасности при восстановлении загрязненных сернокислым гудроном лагун в Rieme международная ассоциация дноуглубительных работ (IADC) наградила кубком Safety Award [2] фирму DEC (DEME Environmental Contractor).

В Великобритании зарегистрировано около 150 сернокислых гудроновых озер и множество незарегистрированных [3]. Наибольшее общественное внимание привлекали следующие: Llwynneinion недалеко от Werxham графство Walls (94 000 + 7 500 тонн); Hole Bank недалеко от Chester графство Cheshire (62 000 тонн); Cinderhills недалеко от Belper графство Derbyshire (63 000 тонн в 7 углублениях).

Наиболее опасным, с точки зрения СМИ Великобритании, считается Ллвинейнионский пруд сернокислого гудрона, расположенный в графстве Рехсхэм [4], который может содержать до 110 000 тонн сернокислого гудрона и более 1100 химических бочек (рис.2).



Рис. 2 Ллвинеийонский пруд серноокислого гудрона, Рексхем

Для определения характеристик серноокислого гудрона пруда Совет графства Рексхэм привлек фирму Reynolds Geo - Sciences Ltd, которая имеет положительный опыт в решении таких проблем. Фирма RGS� должна была обследовать карьеры отходов и представить информацию о распространении гудрона, местонахождении стальных бочек и наличии шахт под территорией, вблизи поверхности. Для выполнения задания использовались три вида геофизической техники: магнитная градиометрия, эхозвуковая батиметрия и сейсмическое рефракционное профилирование [5].

Любой метод исследования пруда требовал сокращения контакта между исследователями и содержимым пруда до минимума. Приоритетом в исследовании была безопасность сотрудников: пруд имеет $pH=2$, что делает невозможными частые посещения поверхности. Инструменты исследования были закреплены на катамаране, управляемом с берега.

Батиметрическое исследование показало глубину до поверхности гудрона, что позволило оценить объем воды, закрывающей гудрон. Основание гудронового отложения было определено путем интерпретации данных сейсмической рефракции, которая также показала структуру, состоящую из двух слоев плотности. Эта информация позволила оценить приблизительный объем отходов, которые нужно вывезти и соответствующие затраты на перевозку и хранение.

Использование магнитной градиометрии было особенно успешным. Было идентифицировано (рис.3) более 365 целей, которые были разделены на одиночные бочки, скопления бочек и крупные захоронения в толще гудрона. Компьютерное моделирование магнитного отображения отдельных и скопления бочек по доступным направлениям и глубинам позволило не только указать их местонахождение, но и предоставить информацию о вероятной глубине залегания и количестве бочек в границах территории.

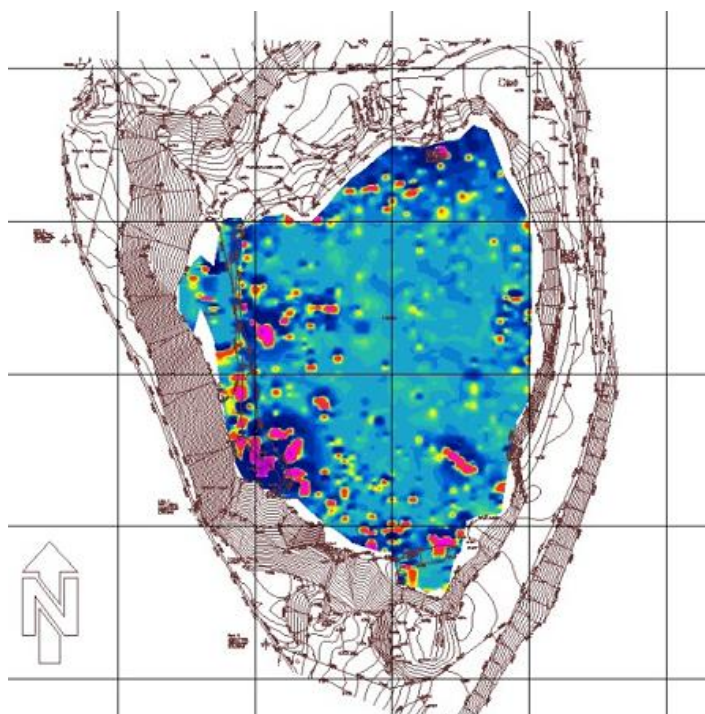


Рис. 3 Контуры участка пруда Ллвинеион. Светлые зоны отображают магнитные аномалии, указывающие на наличие бочек с опасными отходами

По результатам исследования RGSL было определено, что количество бочек в гудроновом пруду оставило 365, а количество серноокислого гудрона - 94 000 тонн.

Агентство охраны окружающей среды Уэльса обозначило гудроновый пруд приоритетом и обеспечило финансирование дальнейших исследований. Совет графства Рексхэм подал заявку на программу финансирования загрязненных территорий для инспекции территории, прилегающей к гудроновому пруду. Работа, которая будет выполнена в течение следующих 12 месяцев, должна представить точные сведения о том, какие задачи стоят перед графством и способна ли наука помочь в решении проблемы в долгосрочной перспективе.

Если будет выявлено, что требуется санация, существуют определенные правила, определяющие технические детали и стоимость таких работ.

Еще одной проблемой, как отметил на проходящей в Кемнице в октябре 2006 г. Конференции по переработки серноокислого гудрона [6] mr. S. Tolbot из университета Манчестера, является то, что часть серноокислых прудов находится на частной земле.

В Германии, как и в других странах, большинство серноокислых гудроновых прудов располагаются вблизи нефтеперерабатывающих предприятий. В основном, на территории бывшей ГДР: производственные хранилища (серноокислые гудроновые пруды) в Neukirchen завода Motimol DDR Altölraffinerie Chemnitz/Ot Klaffenbach и Mittebach в районе Chemnitz [7]. На предприятии, существующем с 1898 года, с конца 30-х годов прошлого столетия производилась очистка отработанных масел (рафинирование с помощью отбеливающей глины).

Пять серноокислотных гудроновых прудов, содержащих около 120 000 м³ кислосмоляных продуктов, возникли частично из-за незащищенного хранения отходов рафинирования отработанных масел с конца 30-х годов. При этом не учитывалось возможное воздействие на окружающую среду и на находящиеся поблизости населенные пункты. В районе Нойкирхена хранение отходов производства нефтеперегонного завода в Клаффенбахе производилось в трёх оставшихся выемках глиняного карьера (кисло-смоляные пруды 1 - 3). Рядом находится, кроме того, прежнее хранилище для приёма твёрдых отходов с нефтеперегонного завода, промышленных отходов и бытового мусора. В Мнтельбахе до 1984 года работал ещё один бывший нефтеперегонный завод, производственные отходы которого хранились в двух старых песчаных карьерах (верхний и нижний кислосмоляные пруды) (Рис.4).



Рис. 4 Серноокислый пруд в Миттельбахе

Кисло-смоляными отходами являются продукты реакции концентрированной серной кислоты с природными углеводородами, добавки, продукты окисления, а также другие типичные продукты загрязнения отработанными маслами. Чёрное, смолообразное вещество состоит наряду с большой долей полимеризовавшихся углеводородов (смолы), масел и остатков добавок, сульфокислот и серной кислоты (до 45 % в зависимости от предыдущих производственных процессов). Поэтому кислые смолы имеют сильный серноокислый агрессивный характер и содержат до 15 % серы [8].

В результате разделения фаз и попадания осадков и/или грунтовых вод постоянно возникают новообразования масляно-водяной серноокислотной эмульсии (МВСЭ), которую в качестве профилактической меры нужно постоянно откачивать. Открытые кисло-смоляные пруды представляют опасность для защищаемых объектов по следующим причинам: постоянная опасность перелива и обширного заражения природного ландшафта; неустойчивость существующих дамб; просачивание воды в дамбы, основания и в грунтовые воды; заражение поверхностных, фильтрационных и грунтовых вод; большая опасность возгорания; открытые водные пространства и связанное с этим привлечение птиц и млекопитающих, которые, соприкасаясь со средой прудов, погибают. Одна лишь открытость прудов является причиной выделений, которые особенно в летнее время в спокойном состоянии испускают резкие неприятные запахи.

Содержание в прудах серноокислого гудрона составляло:

Нойкирхен:

Пруд с серноокислым гудроном №1: 7000 м³, 1990 - 1991 г.г.

Пруд с серноокислым гудроном №2: 44500 м³, 1976 - 1989 г.г.

Пруд с серноокислым гудроном №3: 33000 м³, 1953 - 1976 г.г.

Хранилище твердых веществ: 129500 - 185000 м³, 1945 - 1990 г.г.

Миттельбах:

Верхний пруд с серноокислым гудроном: 1600 м³, 1943 - 1953 г.г.

Нижний пруд с серноокислым гудроном: 3700 м³, 1953 - 1980 г.г.

Картина с состоянием серноокислых гудроновых озер в Соединенных Штатах мало, чем отличается от состояния таких же озер в Европе.

Наибольшее количество серноокислого гудрона (более 100 000 м³) находится в Sand Springs штат Oklahoma [3]. До 1900 года фирма Sand Springs Petrochemical Complex построила

нефтеперерабатывающий завод в округе Tulsa, недалеко от Sand Springs. По мере переработки, серноокислый гудрон свозился в котлованы, которых за время эксплуатации завода было создано шесть: Large Acid Pit, Small Acid Pit, Round River Pit, Levee Pit, Tank Bottom Pit и Con-Rad Sludge Area. Восстановление серноокислых котлованов началось в сентябре 1991 года с Tank Bottom Pit. Жидкая часть гудрона была перемещена в Small Acid Pit, для последующей переработки. Для нейтрализации, стабилизации и отверждения густого слоя гудрона и прилегающего слоя земли, был разработан и изготовлен мобильный перерабатывающий агрегат. После этого обезвреженный гудрон вывозился на полигон [9].

Восстановление котлованов продолжается.

Вторым значительным по загрязненности серноокислым гудроном местом является бывшая территория Bethlehem Steel Corporation (BSC) [10]. Часть территории известны как Acid Tar Pit и Agitator Sludge Area были использованы под котлованы для накопления серноокислого гудрона (Рис.5). В 2001 году BSC обанкротилась и в настоящее время эта территория принадлежит Tecumseh Redevelopment Inc. (TRI). Поскольку эта территория находится между судоходным каналом и озером ЭПИ, то загрязнения от серноокислого гудрона представляют значительную опасность для водных объектов.



Рис. 5 Серноокислые гудроновые озера вблизи Bethlehem

В настоящее время департамент по охране окружающей среды штата Нью-Йорк и TRI разработали несколько вариантов ликвидации серноокислых котлованов и выставили на общественное обсуждение. Если в декабре 2009 года по плану ликвидации гудроновых котлованов будет принято решение, то в 2010 году могут начаться работы.

На предприятиях России и СНГ хранится 1343 тыс. т этих отходов, а скорость их накопления превышает 158 тыс. тонн в год. Например, в Нижегородской области в открытых прудах собралось примерно 230 тыс. т кислых гудронов, в Ярославской области - около 800 тыс. т, в Башкортостане - несколько сотен тысяч тонн [11].

Особую экологическую опасность представляет переполнение дождевыми и талыми водами двух самых больших прудов-накопителей в Ярославской области, в которых содержится до 700 тыс.м³ кислых гудронов. Положение усугубляется тем, что в районе местонахождения прудов-накопителей кислого гудрона происходят сильнейшие процессы берегоразрушения. Если первоначально завод отстоял от реки Волги на 100 с небольшим метров, то за последние 35 лет берег реки размыт на 50 м, и в некоторых местах до уреза волжской воды расстояние сократилось до 10-15 м.

Учитывая нарастающую опасность крупномасштабной экологической катастрофы, по инициативе Администрации области в январе 1998 года состоялось «Чрезвычайное совещание представителей федеральных ведомств и Администрации Ярославской области», на котором был всесторонне рассмотрен вопрос о ликвидации экологической опасности от прудов-накопителей кислых гудронов. Участники совещания единогласно решили, что существует реальная угроза переполнения кислородных прудов, которая «может привести к катастрофическому загрязнению реки Волги и лишению жителей города Ярославля, а также расположенных ниже по течению городов и поселков Верхневолжья, единственного источника питьевого водоснабжения».

Проблема утилизации заключается в специфичности физико-химических характеристик и структурно-группового состава К.Г. и осложнена наличием большого количества: свободной серной кислоты (от 15 до 45% массовых); сульфокислот (35-40% масс); смол (15-18% масс.) и высокой температурой застывания (+15 до +45° С).

К.Г. (донный слой хранилищ) накапливался интенсивно в период эксплуатации завода с 1937 по 1987 годы. В связи с заполнением расчетного объема кислородных прудов, с 1988 года было осуществлено снижение производства белых масел вплоть до полного прекращения их выработки, а технических масел - до минимального предела. Вследствие чего выработка К.Г. упала к 1995 году до 800-900 т/год в последующие годы, включая и 2004 год, выработка колебалась в пределах от 800 до 2000 т/год.

Такая же картина наблюдается и на других НПЗ России, где из-за переполнения хранилищ сернокислого гудрона приостанавливается или сокращается выпуск продукции. Например, на Грозненском НПЗ кислый гудрон получается при селективной очистке трансформаторных и веретенных масел. И не смотря на то, что этот процесс на заводе был закрыт еще в 1971 году, до сих пор в открытых прудах накопителях хранится около 400 тыс. т кислого гудрона [12].

Латвия. В Инчукалнской волости в 30 - 35 км к востоку от Риги, в бывшие песчаные карьеры, которые теперь именуется Северный и Южный пруды, в 50 - 80 годы прошлого века с Рижского завода по производству смазочных масел каждый год свозилось до 16 тысяч тонн сернокислого гудрона - производственных отходов, образующихся в процессе производства масел [13]. До начала 70-х годов использовался Северный пруд, позднее - Южный пруд. Главными составляющими сернокислого гудрона, являются асфальтены, смолы, сульфоновые кислоты и серная кислота (рН ~ 1,5; содержание серы ~ 4% массы).

В Северный пруд свезено примерно 9 тысяч тонн гудроновых отходов, которые в последствии были смешаны с песком на площади 1,5 га с толщиной слоя 1 - 1,2 м. В Северном пруду не имеется четких границ между отходами и песком, так как в результате размыва, частицы гудрона просочились в нижние слои грунта и подземные воды.

Южный пруд занимает 1,6 га (по замерам 2004 года) и содержит примерно 64 000 м³ сернокислых гудроновых отходов (Рис.6). Гудрон образовал три главных слоя - жидкий водный поверхностный слой (~ 16 000 м³), текучий средний слой гудрона (~ 25 000 м³) и псевдотвердый слой гудрона (~ 10 000 м³), а под ним находится смесь из гудрона и песка. Слои имеют различные физико-химические свойства. Глубина пруда в восточной части составляет 2,5 - 3 м, а в западной части достигает 4,5 м.



Рис. 6 Гудроновое озеро в Инчукалнсе

По воспоминанию военных, служивших на нефтебазе для снабжения Северо-Западной группы войск (в Милгрависе) в гудроновые озера нелегально вывозились и сливались бензин, дизтопливо, масла (по советским нормам, если было сэкономлено горючее в этом месяце, то в следующем месяце ты получаешь горючее меньше на величину экономии. Чтобы экономию не показывать, это горючие и вывозили в гудроновые озера), отработанные приборы с радиоактивными элементами, бочки с неизвестным содержимым. А судя по химическому анализу проб из Южного гудронового озера, туда вывозилось не только горючее – в пробах большое содержание ртути. Однако, никаких исследований в этом направлении не проводилось (в отличие от сернокислых озер в Англии, Бельгии, Германии). Слова военных подтверждаются и рассказом мэра города Инчукалнс: они поджигали тряпку и бросали в озеро, и поверхность озера горела [14]. Сернокислый гудрон так не горит.

Основные разработки технологий по переработке сернокислого гудрона проводятся в Европейском Союзе и России. В Евросоюзе потому, что вопрос по охране природы и защиты здоровья человека является приоритетным, в России – потому, что из-за переполнения прудов-накопителей с сернокислым гудроном стоит вопрос о закрытии некоторых производств.

В Евросоюзе основные разработки направлены на переработку сернокислого гудрона в твердое кусковое (гранулированное) замещающее топливо для использования его для сжигания на электростанциях или цементных заводах. Завершающая стадия - санация гудроновых озер.

В России основные разработки направлены на использование продуктов переработки сернокислого гудрона в дорожном строительстве.

Разумеется, речь идет о разработках, которые уже реализованы и имеется определенный опыт в этом направлении.

В Евросоюзе наибольшего успеха, с нашей точки зрения, в области санации сернокислых гудроновых прудов достигла немецкая фирма *Baufeld Umwelt Engineering GmbH*. Фирме достались пять сернокислых прудов, содержащих около 120 тыс. м³ сернокислых продуктов. В Нойкирхене в зоне сернокислых прудов была смонтирована установка по нейтрализации и отверждению сернокислого гудрона обогатительной мощностью 3000 т/месяц [8].

Мощность обогатительной установки определяет длительность протекания общего процесса санирования всех прудов. В рамках общего планирования санирование обоих самых больших прудов в Нойкирхене и Миттельбахе следует по времени одно за другим. По этой причине кисло-смоляной пруд 3 в Нойкирхене с целью сокращения/прекращения

новообразований ÖWSI и выделений временно покрыт до начала его санирования. Покрытие поверхности пруда площадью 3000 м² состоит из комбинации волокнистого мата и георешётки, на которые уложено пластмассовое гидроизоляционное полотнище толщиной 2,5 мм как собственно уплотнительный элемент. Это покрытие не является долговременным решением, поскольку защита против агрессии хранящихся материалов только условна.

Санирование кислотно-смоляного пруда площадью 7000 м² и глубиной 9 м, являющаяся самой большой частью проекта санирования обоих прудов, началось после окончания подготовительных мероприятий по созданию инфраструктуры в начале 2003 года. Отходы кислых смол извлекаются с помощью экскаватора с длинной стрелой. Во избежание эмиссий извлекаемая кислая смола транспортируется к обогатительной установке в закрытом ковше колёсного погрузчика (рис.7). Фирмой Baufeld в кооперации с Mitteldeutsche Umwelt-und Entsorgung GmbH (MUEG) была разработана совершенно новая установка и в мае 2003 года принята в эксплуатацию. Для строительства самой установки были использованы материалы такого качества, которые требовали по возможности незначительного технического обслуживания, что ограничивало перерывы в процессе санации до минимума.



Рис. 7 Извлечение и транспортировка сернокислого гудрона

После перегрузки кислой смолы из ковша погрузчика в пневматически закрывающуюся приёмную ёмкость в качестве первого шага в кислую смолу в смесительной ёмкости добавлялись нейтрализующие добавки (буроугольная летучая зола). В заключение в реактивном барабане полностью завершались процессы реакции, и отверждения в определённых интервалах времени, чтобы в конце процесса получилось твёрдое кусковое замещающее топливо согласно качественным требованиям электростанции (рис.8). Весь процесс обогащения протекает в закрытой системе. Высвобождающиеся в процессе реакций эмиссии (пыль, вредные газообразные вещества) собираются через специальную систему трубопроводов на всех агрегатах установки, отсасываются и затем обрабатываются в специальной многоступенчатой установке по очистке отходящих газов.



Рис. 8 Установка по производству твердого кускового замещающего топлива

Эта установка состоит главным образом из блока нейтрализующей промывки возникающих выделений двуокиси серы и блока последующего сжигания выделяющихся при процессах обработки углеводородов. Непрерывное измерение эмиссий в течение всего производственного цикла гарантирует соблюдение нормативно-разрешённых величин для очищенных газов. Обогащенная кислая смола, предназначенная для изготовления, замещающего топлива, подготавливается для вывоза в закрытом помещении (рис. 9) и, если необходимо, измельчается на величину зерна < 40 мм и грузовым транспортом отвозится для использования (сжигания) на электростанцию Schwarze Pumpe. Устроенная самой электростанцией приёмная станция обеспечивает ввод замещающего топлива в процесс.



Рис. 9 Процесс производства замещающего топлива

Особого внимания заслуживает при всех мероприятиях по санированию защита от эмиссий и проникновения вредных веществ, так как поблизости от местонахождения прудов в главном направлении ветров находятся жилые районы. В Миттельбахе они находятся на

расстоянии менее 100 м от прудов. Ситуация по распространению эмиссий и проникновения вредных веществ в процессе санирования непрерывно контролируется наряду с собственным контролем также чрезвычайными независимыми экспертами. При этом двуокись серы рассматривается как особенно вредный для здоровья компонент. В случае возможных изменений ситуации с выбросами предусматриваются временные перерывы в экскавации. Для уменьшения переменных воздействий эмиссий как следствия различного качества хранящихся материалов были разработаны и разрабатываются дополнительные технические мероприятия, контролирующие и уменьшающие эмиссию. Установленная на берегу пруда установка воздушно-струйной вентиляции соответствующих размеров обеспечивает уменьшение эмиссий. Впуск в воду (ÖWSE), находящуюся в пруду в качестве буфера против эмиссий, перекиси водорода (H_2O_2) уменьшает эмиссии двуокиси серы, высвобождающейся из хранилища при высоком содержании серной кислоты. Для наблюдения за эмиссиями в ходе санирования над поверхностью пруда были установлены специальные измерительные зонды для измерения эмиссий двуокиси серы в зависимости от погодных условий и различного содержания вредных веществ в пруду. Жители информировались и информируются в течение всего процесса санирования и привлекаются в рамках общественных мероприятий и приёмных часов для граждан.

Именно этот опыт был использован при восстановлении сернокислого гудронового пруда в Словении в Pesniški Dvor [15], недалеко от Марибора. Сернокислый гудрон после НПЗ в г. Марибор накапливался в этом пруду с 1967 года по 1983 год. Предварительно были спроектированы, построены и введены в эксплуатацию очистные сооружения для очистки поверхностного слоя воды и плавающей на поверхности воды нефтяной эмульсии. Переработка сернокислого гудрона осуществлялась по технологии Baufeld – MUEG. Сжигание осуществляется на немецкой электростанции Schwarze Pumpe (900 км от Марибора).

Аналогичным образом отверждение нейтрализованного сернокислого гудрона производят и другие Европейские фирмы, но некоторые из них производят сжигание отвержденного нейтрализованного гудрона в своих собственных печах, как например фирма Bilfinger Berger [16], или размещают на полигонах как отходы 2-ого класса опасности, как итальянская компания UNUECO S.c.r.l [11].

В России многочисленные попытки использовать кислый гудрон были направлены, в основном, на получение связующих для асфальтобетонов и строительных материалов, а также добавок к твердому топливу.

АО «Экосфера» [17] предлагает переработать кислые гудроны, нефтемаслоотходы, эмульсии, обрабатывая их препаратом «Эконафт» [18], состоящим на 95 % из негашеной извести и на 5 % из модификатора - триглицериды. Получается нейтральный продукт ПУН (продукт утилизации нефтеотходов), который соответствует ГОСТ 16557-70 «Минеральная добавка в асфальтобетон» и относится к 4-му классу опасности. Он может применяться, как добавка в производстве асфальтобетонной смеси для автодорог не выше II технической категории и конструктивных элементов автодорог: теплоизоляционных, гидропрерывающих, дополнительных слоев земляного полотна, для устройства площадок для стоянок техники и т.д.

На Грозненском НПЗ были произведены исследования с целью получения вяжущего для битумоминеральных композиций на основе кислых гудронов этого завода [12].

Серная кислота способствует термодеструктивному растворению резины. Эффект пластификации и растворения резины кислыми гудронами был использован при разработке состава вяжущего на основе кислого гудрона Грозненского НПЗ и резиновой крошки. В состав вяжущего входило 65 - 75% кислого гудрона и 25 - 35% резиновой крошки.

Получение вяжущего производилось в процессе перемешивания кислого гудрона Грозненского НПЗ и резиновой крошки при температуре 190°C. При этом происходит девулканизация и растворение резиновой крошки углеводородными компонентами и сульфокислотами с образованием гомогенного вяжущего. Продолжительность перемешивания компонентов при приготовлении вяжущего составляет 1 - 2 ч. Полученное вяжущее на основе кислых гудронов Грозненского НПЗ, как показали исследования отличается весьма высокими

показателями тепло- и трещиностойкости, а все показатели свойств асфальтобетонов на его основе, соответствуют требованиям Государственного стандарта России.

Еще один способ утилизации кислых гудронов заключается в их техническом расщеплении (низкотемпературное и высокотемпературное расщепление).

Низкотемпературное - основано на химических расщеплениях сернокислых соединений при контактировании их с нефтепродуктами, выполняющими роль восстановителя и теплоносителя. Процесс происходит при 150-350°C.

Высокотемпературное расщепление осуществляется при температуре 1000-1200°C с избытком кислорода в 1,1-1,3 раза выше стехиометрической величины.

Эти и некоторые другие способы утилизации кислых гудронов проанализированы в работе [11].

Для Латвии наибольший интерес представляют технологии для использования сернокислого гудрона в качестве компонента жидкого топлива, для реализации которого в Латвии имеются возможности: цементный завод и ряд котельных на жидком топливе.

В этом плане представляет интерес разработка венгерской фирмы CEVA Hungary KFT (дочернее предприятие американской компании CEVA), которая предложила технологию, когда кислые гудроны используют в качестве компонентов топлива. По этой технологии кислые гудроны смешиваются с отработанными маслами в соотношении 1:1 [11]. При сжигании на цементном заводе анализ выходящих газов показал, что выбросы вредных веществ, в том числе NO_x, не возрасли по сравнению с выбросами при горении котельных топлив.

Неудачи в освоении многочисленных предложений по утилизации кислых гудронов заключаются, в основном, в том, что кислые гудроны различных производств характеризуются своим набором химических и физических свойств, меняющихся во времени из-за протекания реакций органических компонентов с серной кислотой и кислородом воздуха, и поэтому требуют в каждом отдельном случае индивидуального подхода к переработке кислого гудрона.

В Латвии так же имеется небольшой опыт по нейтрализации сернокислого гудрона. Так А/О «БАО» откачивало и передавало на сожжение на цементный завод жидкий гудрон [13].

Технология выемки гудронового слоя была следующей: жидкую гудроновую массу откачивали мощным насосом в специальную емкость, оборудованную смесителем. В эту же емкость для нейтрализации сернокислого гудрона подавалась известь. Нейтрализованная масса закачивалась в автоцистерну емкостью 30 м³ и доставлялась к месту сжигания на цементный завод. По словам директора А/О «БАО» «активная среда разъедает оборудование и транспортные цистерны. Немецкий насос стоимостью в 32 тыс. долларов США кислота за полгода съела целиком». Кроме того, обслуживающий персонал находится рядом и подвергается воздействию вредных запахов.

Этот, не обнадеживающий опыт, вызван в первую очередь недостаточной компетентностью работающих в этом направлении специалистов.

Проведенный специалистами «CORVUS Company» анализ сернокислого гудрона показал, что насос разрушился не от серной кислоты, а от содержащихся в сернокислом гудроне в незначительном количестве нафтеновых кислот: они не только вызывают повышенную коррозию, но и являются катализатором в этом процессе. Сталь марки 1X18H9T в указанных условиях не корродирует при контакте с сернокислым гудроном в течение 60 суток, алюминий выдерживает 80 суток, а сталь X5M – 120 суток.

Учитывая вышеперечисленный опыт, можно сделать вывод о том, что в первую очередь необходимо разработать надежные методы нейтрализации составляющих слоев гудронового озера.

Предлагаемый ниже способ нейтрализации сернокислого гудрона и устройство для его реализации, а так же устройство для приготовления утилизируемого топлива из отходов нефтепродуктов, включая нейтрализованный гудрон, базируется на патентах Латвии, России и Германии, полученные сотрудниками SIA «CORVUS Company».

Основной проблемой при ликвидации озера является нейтрализация компонентов озера и, в первую очередь, агрессивного сернокислого гудрона.

Второй проблемой является необходимость первоначальной обработки текучего слоя гудрона, не затрагивая поверхностный слой воды. Дело в том, что поверхностный слой воды образуют осадки, поэтому его удаление перед очисткой текучего среднего слоя нецелесообразно, поскольку поверхностный слой будет образовываться снова. К тому же, слой воды частично защищает в летний сезон гудроновый слой от испарения и таким образом ограничивает загрязнение воздуха на прилегающей территории. Эта рекомендация высказана в рабочем задании «Ликвидация отходов Инчукалнского сернокислого гудронового Южного пруда», разработанном Государственным SIA «Vides projekti». Это несколько затрудняет выемку сернокислого гудрона, поскольку через поверхностный темный слой воды не видно размещение текучего гудронового слоя.

Как известно из рабочего задания, глубина пруда в восточной части 2,5-3 м, а в западной части достигает 4,5 метра.

Учитывая рекомендации SIA «Vides projekti» разработано устройство (см. Рис.10) для нейтрализации сернокислого гудрона [19].

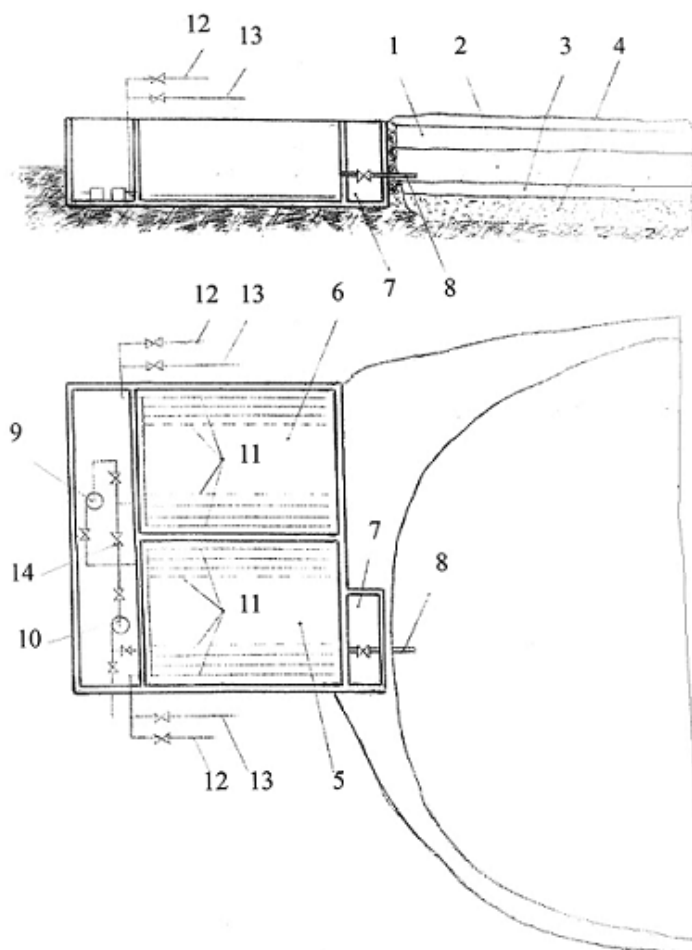


Рис. 10 Устройство для нейтрализации сернокислого гудрона

Устройство включает накопитель (гудроновое озеро) с поверхностным водяным слоем 1, текучим гудроновым слоем 2 (который может быть использован в качестве топлива), нетекучим псевдотвердым слоем 3 и слоем смеси сернокислого гудрона с грунтом 4 (последние два слоя не представляют интерес как топливо, так как их очистка технологически сложна и экономически невыгодна); секцию емкости для нейтрализации сернокислого гудрона 5, секцию емкости для нейтрализующего средства 6. Стенки и дно емкости могут быть покрыты для защиты от кислоты и щелочи эпоксидной смолой. Секция 5 соединена с гудроновым слоем посредством патрубков 8 и вентиля, установленного в камере переключения 7. Патрубок 8, за счет

присоединения к нему гибкого шланга, может быть удлинен, что позволит забирать гудрон из различных участков накопителя. К секциям 5 и 6 примыкает насосная, где установлены насосы 9 и 10 для подачи нейтрализующего средства 9 и для откачки отработанной промывочно-нейтрализующей среды и нейтрализованного и очищенного гудрона 10. Для перемешивания сред в секциях 5 и 6 на дне установлены перфорированные трубы 11, к которым подается сжатый воздух 12 или, при необходимости, пар 13. Для перепуска нейтрализующей среды из секции 6 в секцию 5 служит перепускной вентиль 14.

Устройство работает следующим образом. В секции 6 приготавливается водный раствор нейтрализатора (щелочи). Затем открывается вентиль 14 и нейтрализующий раствор самотеком поступает в секцию 5 для нейтрализации сернокислого гудрона. После налива определенного количества нейтрализующего средства (это определяется опытным путем, поскольку сернокислый гудрон разный по составу в различных накопителях), открывается вентиль патрубка 8. Сернокислый гудрон самотеком поступает в секцию 5, т.е. сразу в нейтрализующую среду, что обеспечивает равномерную нейтрализацию. После налива сернокислого гудрона для перемешивания смеси включается подача сжатого воздуха 12. В процессе нейтрализации смеси степень нейтрализации рН на этом этапе определяется лакмусовой бумагой. При необходимости добавить нейтрализующее средство включается насос 9. Реальное содержание рН определяется впоследствии лабораторным путем. После того, как смесь после нейтрализации отстоится (8-12 часов), насосом 10 загрязненную воду направляют на очистные сооружения.

Учитывая, что вентили выполнены с электроприводом, участие обслуживающего персонала - минимально. Минимально также и соприкосновение сернокислого гудрона с оборудованием.

Для понижения вязкости гудрона и в холодное время года предусмотрено устройство для перекачки сернокислого гудрона из озера (см. Рис.11). Устройство представляет из себя емкость с днищем, открывая в верхней части, выше днища в стенах емкости 5 выполнены прорези 7, а в верхней части емкости установлен погружной насос 6. На наружной и внутренней поверхностях емкости и на ее днище установлена гребенка паропроводов 8, выход пара 9 из которой осуществляется в нижней части емкости в горизонтальном направлении. Пар подается через трубопровод 10. Здесь также: 1 – поверхностный водяной слой; 2 – жидкотекучий слой, который может использоваться в качестве топлива; 3 – нетекущий псевдотвердый слой гудрона; 4 – смесь сернокислого гудрона с землей.

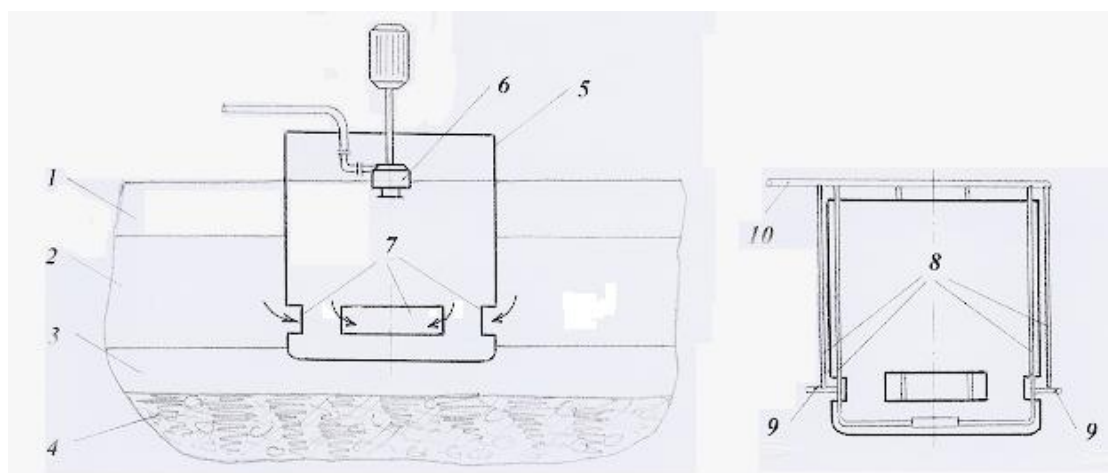


Рис. 11 Устройство для перекачки сернокислого гудрона

Через прорези в нижней части емкости жидкотекучий гудрон перетекает внутрь емкости и по закону сообщающихся сосудов заполняет емкость изнутри до верхнего уровня в озере. Погруженный насос установлен в верхней части емкости так, что нет необходимости использовать шланги для приема гудрона из озера; при необходимости насос может перемещаться в вертикальном направлении вниз емкости. Гребенка паропроводов обеспечивает разогрев гудрона как внутри емкости, так и снаружи за счет

выхода пара из гребенки. В процессе откачки можно осуществлять визуальные наблюдения и контроль за перекачиваемым гудроном.

Была проведена нейтрализация сернокислого гудрона в полевых условиях. Результаты представлены в Таблицах 1- 4. В таблице 1 представлены характеристики сернокислого гудрона из Южного озера в Инчукалнсе. Как видно из таблицы, отмечается значительное количества свинца, меди и ртути, что говорит о том, что в озеро сбрасывался не только сернокислый гудрон. В таблице 2 видны результаты нейтрализации гудрона с использованием приемов по удалению тяжелых металлов. Нейтрализация осуществлялась щелочью в полевых условиях, поэтому точное количество щелочи не рассчитывалось, а нейтрализация определялась по лакмусовой бумаге. В последствии, при лабораторном анализе, было определено, что раствор оказался слабощелочным. В таблице 3, при нейтрализации щелочи преднамеренно добавлялось меньше, чем в первом случае и раствор оказался слабокислым. Один из путей утилизации нейтрализованного гудрона – сжигание в печах по приготовлению цемента. А в литературе [21] отмечается, что сжигание топлива со слабокислыми показателями благотворно сказывается на качестве цемента. В таблице 4 представлены характеристики топлива, приготовленного из обезвоженного нейтрализованного гудрона с добавлением 20% отработанных масел. Такое топливо не имеет противопоказаний при сжигании его в котельных установках.

Таким образом, жидкий слой сернокислого гудрона после нейтрализации может использоваться в качестве топлива при производстве цемента, а после добавления отработанных масел и в котельных промышленных предприятий.

Перед санацией переработка псевдотвердого слоя сернокислого гудрона может быть произведена по одному из известных способов.

Сернокислый гудрон из Инчукалнского озера

Таблица №1

| Показатель | Единица измерения | Результат | Стандарт |
|------------------------------------|-------------------|-----------|-------------|
| Влажность, W_a | % | 63.8 | ISO 3733 |
| Теплота сгорания Q_G (высшая) | Kkal / kg | 1580 | ISO 1928 |
| Зольность и механические примеси | % | 1.05 | ISO 6245 |
| Серы содержание | % | 2.5 | ISO 334 |
| Хлор (Cl) | % | 0.06 | ISO 334 |
| pH | - | <0.1 | ISO 10523 |
| Свинец (Pb) | mg / kg | 3788 | ISO 11885 |
| Хром (общ.) (Cr) | -“- | 5.52 | ISO 11885 |
| Медь (Cu) | -“- | 41.3 | ISO 11885 |
| Ртуть (Hg) | -“- | 13.9 | DIN EN 1483 |
| Цинк (Zn) | -“- | 9.63 | ISO 11885 |
| Олово (Sn) | -“- | 1.88 | ISO 11885 |
| Ванадий (V) | -“- | 2.76 | ISO 11885 |
| Фосфор (P) | -“- | 35.4 | ISO 11885 |

Нейтрализация серноокислого гудрона с удалением тяжелых металлов

Таблица №2

| Показатель | Единица измерения | Результат | Стандарт |
|--------------------------------------------------------------|--------------------|---------------|-------------|
| Влажность, W_a | % | 56.5 | ISO 3733 |
| Теплота сгорания (высшая) При $V = \text{const.}$, Q_G | MJ/kg Kkal / kg | 13.94 3330 | ISO 1928 |
| Теплота сгорания (низшая) При $V = \text{const.}$, Q_n | MJ/kg Kkal / kg | 11.41 2724 | ISO 1928 |
| Зольность и механические примеси | % | 9.44 | ISO 6245 |
| Серы содержание | % | 0.86 | ISO 334 |
| Хлор (Cl) | % | 0.021 | ISO 334 |
| pH | - | 10.0 | ISO 10523 |
| Свинец (Pb) | mg / kg | 46.26 | ISO 11885 |
| Хром (общ.) (Cr) | “-“ | 9.44 | ISO 11885 |
| Медь (Cu) | “-“ | 18.88 | ISO 11885 |
| Ртуть (Hg) | “-“ | 0.472 | DIN EN 1483 |
| Цинк (Zn) | “-“ | 6.82 | ISO 11885 |
| Олово (Sn) | “-“ | 2.08 | ISO 11885 |
| Ванадий (V) | “-“ | 4.72 | ISO 11885 |
| Железо (Fe) | “-“ | 81.6 | ISO 11885 |

Нейтрализация серноокислого гудрона до слабокислого

Таблица №3

| Показатель Parameter | Единица Измерения Unit of measure | Результат Result | Ошибка измерения Uncertainty | Стандарт Standard |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| Влажность, W_a Moisture content | % | 42.3 | ± 0.1 | ISO 589-81 |
| Теплота сгорания (высшая), Q_G При $V = \text{const.}$, Calorific value (gross) at constant volume | MJ/kg Kkal / kg | 19.92 4759 | ± 0.02 ± 30 | ISO 1928-95 |
| Теплота сгорания (низшая), Q_N Calorific value net | MJ/kg Kkal / kg | 18.24 4356 | ± 0.2 ± 30 | ISO 1928-95 |
| Механические примеси | % | 2-3 | ± 1 | ГОСТ 6370 |
| Вязкость кинематическая при 80°C | условная °ВУ | >16.8 >119 | - | ГОСТ 2258 ГОСТ 33 |
| Плотность при 20°C Density at 20°C | kg / m ³ | 1056 | - | ISO 3675 |
| pH | - | 4.0 + 5.0 | 0.1 | ISO 10523 |
| Температура застывания | °C | -15 | ± 1 | ГОСТ 20287 |

Топливо из нейтрализованного сернокислого гудрона (добавлено 20% отработанных масел)

Таблица №4

| Показатель Parameter | Единица Измерения Unit of measure | Результат Result | Ошибка измерения Uncertainty | Стандарт Standard |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| Влажность, W_a Moisture content | % | 2.9 | ±0.1 | ISO 589-81 |
| Теплота сгорания (высшая), Q_G При $V = \text{const.}$, Calorific value (gross) at constant volume | MJ/kg Kkal / kg | 42.06 10046 | ±0.02 ±30 | ISO 1928-95 |
| Теплота сгорания (низшая), Q_N Calorific value net | MJ/kg Kkal / kg | 40.76 9735 | ±0.2 ±30 | ISO 1928-95 |
| Зольность, A Ash content | % | <0.1 | ±0.1 | ISO 6245 |
| Серы содержание Sulphur content | % | 0.3 | ±0.1 | ISO 334 |
| Температура вспышки Flash point | °C | 90 | ±5 | ISO 2592 |
| Вязкость кинематическая при 80°C | mm ² / s | 40 | | |
| Плотность при 20°C Density at 20°C | kg / m ³ | 0.9097 | | ISO 3675 |

Список использованных источников

1. Remediation of acid tar Lagoons at Rieme.
<http://www.terra-et-aqua.com/dmdocuments/terra116-4.pdf>
2. <http://www.porttechnology.org/-5213.1.dec-wins-iads-safety-award-for-remediation-of-the-acid-tar-lagoons-in-riemi>
3. Acid Tar Lagoons.
<http://www.acidtarlagoons.org.uk/>
4. Llwyneinion Acid Tar Lagoon Site
<http://www.wrexham.gov.uk/english/council/news/llwyneinion.htm>
5. Geophysical investigation of acid tar lagoons. www.geologyuk.com
6. S. Talbot. Working toward an acid tar remediation decision making tool – kit. International workshop. Remediation of tar and acid tar contaminated sites. Chemnitz, October 23-24, 2006.
7. Remediation of tar contamination. www.baufeld.de
8. Ditmar Gruss. Saureharzaltlasten. Innovative Technologien zur Sanierung und energetischen Verwertung. Terra Tech 3-4/2005.
9. Five-Year Review Report for Sand Springs Petrochemical Complex.
<http://www.epa.gov/superfund/sites/fiveyear/f00-06012.pdf>
10. Former Bethlehem Steel Site. <http://www.dec.ny.gov/chemical/55843.html>
11. Мещеряков С.В., Спиркин В.Г., Хлебинская О.А., Люшин М.М. Переработка и утилизация кислых гудронов. // Экология производства, 2005, №2, с.4-6
12. Печеный Б.Г., Плиев З.Ю., Шевченко В.Г. Возможности использования кислых гудронов Грозненского НПЗ в производстве битумов и асфальтобетонов. <http://www.nestu.ru>
13. Озеро смерти. <http://www.whiteworld.ruweb.info/>
14. Посохов Н. Инчукалнс: город на гудроне – 2.
http://www.chas-daily.com/win/2009/04/24/g_007.html?r=328printer=1&
15. Lipovšek F., Kovač P. Renewal of acid tar lagoon site at Pesniški Dvor.
http://www.srdit.si/gzo07/papers/82Flipovsek_Final_Paper_GzO_07.pdf
16. Waste and Site Remediation. <http://www.bilfingerberger-entsorgung.eu/data/pool/>
17. Технология переработки кислых гудронов. ЗАО «Экосфера» - Ярославль, 2005.
18. Патент РФ №2160758
19. Laviņas patents Nr.13465
20. Laviņas patents Nr.13596
21. Зорин А.Д., Занозина В.Ф., Каратаев Е.Н., Колмаков Г.А., Технологические решения для переработки прудовых кислых гудронов в товарные продукты.
http://www.energo-resurs.ru/vzh_tezis_2005_9.htm