

А. А. Никитина, А. С. Беляева, Р. В. Кунакова,
Г. Е. Заиков, Ю. А. Тунакова

ОПЫТ УТИЛИЗАЦИИ КИСЛОГО ГУДРОНА В СТРАНАХ ЕВРОПЫ И США

Ключевые слова: кислый гудрон, утилизация, санация территории, замещающее топливо, Инчукалнская область, Миттельбах, Нойкирхен, Санд Спрингс.

В данной статье представлены сведения об опыте утилизации кислогудронных прудов-накопителей в Европе и США, подробно описаны применявшиеся технологии, а также предоставлены данные о количествах утилизированного кислого гудрона за последние годы.

Key words: acid tar, utilization, the remediation of the territory, replacement fuel, Incukalns, Mittelbach, Neukirchen, Sand Springs.

This article provides information about the experience of utilization of acid tar ponds in Europe and the USA, described applied technologies, and also provides information on the quantities of recycled acid sludge in recent years.

Пруды-накопители кислых гудронов существуют в Европе с 1920-1930 гг. и на сегодняшний день зарегистрированы в Великобритании, Германии, Бельгии, Голландии, а также США, Китае и других странах.

Кроме кислого гудрона в них часто содержатся бочки с опасными химическими отходами, содержащие ртуть, свинец и другие металлы, радиоактивные отходы, в некоторых присутствуют неразорвавшиеся бомбы со времен Второй мировой войны [1].

Одним из наиболее опасных мест в Европе является район около г. Rieme (Бельгия). С момента создания в этом районе нефтехимического производства были образованы три пруда-накопителя, содержащие кислый гудрон от очистки масел посредством олеума, а также землю Фуллера, через которую масла фильтровались для удаления остатков гудрона и кислот. Крупнейший накопитель имеет площадь около 2 гектаров и содержит гудроны, накапливающиеся в период до Второй мировой войны. Два других накопителя имеют площадь по 0,5 гектара и содержат жидкие и вязкие гудроны. В общей сложности к 2004 г. в данных прудах-накопителях находилось примерно 200 000 тонн гудрона.

С целью ликвидации данных накопителей в 2004 г. Правительством Бельгии было решено удалить содержимое всех накопителей путем отверждения кислого гудрона и помещения полученного отвержденного материала в контролируемые отсеки (ячейки) на сформированном прудом пространстве.

После удаления кислых гудронов предполагался второй этап восстановления – переработка загрязненной земли вне территории накопителя, а на третьем этапе – переработка грунтовых вод в окрестностях накопителя. В качестве подрядчика была выбрана фирма DEC (DEME Environmental Contractor) NV, которая разработала следующую схему данного процесса:

1. Эскавация содержимого озера с учетом неразорвавшихся боеприпасов и большой эмиссии диоксида серы SO₂;

2. Расчет конструкций и строительство оборудования для стабилизации и отверждения

кислого гудрона с учетом строгих геотехнических и химических требований;

3. Проектирование и строительство установки для переработки кислой воды и грунтовых вод;

4. Проектирование и строительство контролируемого пространства для хранения отвержденного материала.

Основными факторами риска при ликвидации прудов-накопителей были:

- агрессивные условия среды;

- недостаток устойчивости дамб накопителей, укрепить которые не представлялось возможным, а также наличие трубопроводов с горючими взрывоопасными продуктами;

- потенциальные выбросы SO₂ - раздражающего и токсичного газа, для предотвращения попадания в атмосферу которого необходимо было постоянное присутствие поверхностного водяного слоя как водяного затвора;

- потенциальное присутствие неразорвавшихся боевых снарядов, в том числе авиационных бомб по 400, 200 и 40 кг, артиллерийских гранат и бомб с химическими детонаторами;

- расположенные по соседству нефтехимические производства.

Подрядчиком 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. Помимо стандартных средств индивидуальной защиты, были использованы химически стойкие 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 [1,2].

В Великобритании имеется около 150 зарегистрированных накопителей кислых гудронов и множество незарегистрированных. Наибольшее

внимание привлекают следующие: Llwyneinion (графство Walls) – более 100 тысяч тонн, Hole Bank (графство Cheshire) - 62 000 тонн, Cinderhills (графство Derbyshire) - 63 000 тонн.

Наиболее опасным считается Ллвинеинионский пруд-накопитель, который содержит до 110 000 тонн сернокислого гудрона и более 1100 бочек с химическими отходами.

Для определения характеристик сернокислого гудрона Совет графства Рексхэм привлек фирму Reynolds Geo - Sciences Ltd для обследования карьеров с отходами и представления информации о распространении кислого гудрона, местонахождении стальных бочек и наличии шахт под территорией и вблизи поверхности. Для выполнения задания использовались три вида геофизической техники: магнитная градиометрия, эхозвуковая батиметрия и сейсмическое рефракционное профилирование.

Было идентифицировано более 365 одиночных бочек, скоплений бочек и крупных захоронений в толще кислого гудрона. Компьютерное моделирование магнитного отображения отдельных бочек и их скопления по доступным направлениям и глубинам позволило не только указать их местонахождение, но и предоставить информацию о вероятной глубине залегания и их количестве в границах территории накопителя [3].

В Германии большинство сернокислых гудроновых прудов располагаются в основном, на территории бывшей ГДР: производственные хранилища в Neukirchen завода Motimol DDR Altolraffinerie Chemnitz/Ot Klaffenbach и Mittelbach в районе Chemnitz.

Пять прудов с кислым гудроном, содержащих около 120 000 м³ отходов, возникли частично из-за незащищённого хранения отходов рафинирования отработанных масел с конца 1930-х годов. При этом не учитывалось возможное воздействие на окружающую среду и на находящиеся поблизости населенные пункты. В районе Neukirchen хранение отходов производства нефтеперегонного завода в Klaffenbach производилось в трех оставшихся выемках глиняного карьера.

Рядом находится прежнее хранилище для приема твердых отходов с нефтеперегонного завода, промышленных отходов и бытового мусора. В Миттельбахе до 1984 г. работал еще один нефтеперегонный завод, производственные отходы которого хранились в двух старых песчаных карьерах (верхний и нижний пруды). Пруд с сернокислым гудроном №3: 33000 м³, 1953-1976 гг.

Накопление кислого гудрона в прудах составляло:

Нойкирхен:

Пруд с сернокислым гудроном №1: 7000 м³, 1990-1991 гг.

Пруд с сернокислым гудроном №2: 44500 м³, 1976-1989 гг.

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

Миттельбах:

Верхний пруд с сернокислым гудроном: 1600 м³, 1943-1953 гг.

Нижний пруд с сернокислым гудроном: 3700 м³, 1953-1980 гг [1,3].

В Латвии в Инчукалнской области в бывшие песчаные карьеры в 1950-1980 гг. с Рижского завода по производству смазочных масел каждый год свозилось до 16 тысяч тонн сернокислого гудрона.

В Северный пруд свезено примерно 9 000 тонн кислого гудрона, 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 и содержит примерно 64000 м³ кислого гудрона (рис.5). Кислый гудрон образовал три главных слоя - жидкий водный поверхностный слой (≈16000 м³), текучий средний слой (≈25000 м³) и псевдотвердый слой (≈10000 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.

Для Латвии наибольший интерес в области утилизации кислых гудронов представляют технологии использования сернокислого гудрона в качестве компонента жидкого топлива на цементных заводах и котельных.

В этом плане представляет интерес разработка венгерской фирмы CEVA Hungary KFT, предложившую технологию использования кислого гудрона в качестве компонентов топлива после смешивания с отработанными маслами в соотношении 1:1. Анализ выходящих газов при сжигании кислых гудронов на цементном заводе показал, что выбросы вредных веществ, в том числе NO_x, не возрастали по сравнению с выбросами при горении котельных топлив.

Ситуация с состоянием кислогудронных прудов в Соединенных Штатах Америки мало чем отличается от ситуации в Европе [54, 57]. Наибольшее количество сернокислого гудрона (более 100 000 м³) находится в Sand Springs штат Oklahoma. До 1900 г. фирма Sand Springs Petrochemical Complex построила нефтеперерабатывающий завод в округе Tulsa, недалеко от Sand Springs. По мере переработки, сернокислый 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 сернокислых котлованов началось в сентябре 1991 г. 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.

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 всех технологий переработки кислых гудронов - это санация гудроновых накопителей.

Наибольшего успеха в данной области достигла немецкая фирма *Baufeld Umwelt Engineering GmbH*, которой достались пять сернокислых прудов со 120000 м³ сернокислых продуктов. В Нойкирхене в зоне сернокислых прудов была смонтирована установка по нейтрализации и отверждению сернокислого гудрона мощностью 3000 т/месяц.

Санирование пруда-накопителя площадью 7000 м² и глубиной 9 м началось после окончания подготовительных мероприятий по созданию инфраструктуры в начале 2003 г.

Технология переработки состоит в следующем. Отходы извлекаются с помощью экскаватора с длинной стрелой. Во избежание эмиссий извлекаемый кислый гудрон транспортируется к нейтрализующей установке в закрытом ковше колёсного погрузчика. После перегрузки кислого гудрона из ковша погрузчика в пневматически закрывающуюся приемную емкость в качестве первого этапа в кислый гудрон в смесительной емкости добавляют нейтрализующие добавки, далее в реактивном барабане полностью завершаются процессы нейтрализации и отверждения в течение определенного времени так, чтобы в конце процесса получилось твердое кусковое замещающее топливо согласно качественным требованиям электростанции (рис. 6). Весь процесс протекает в закрытой системе. Высвобождающиеся в процессе реакций вредные вещества (пыль, газы) собираются через специальную систему трубопроводов на всех агрегатах установки, отсасываются и затем обрабатываются в специальной многоступенчатой установке по очистке отходящих газов.

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 разрешенных величин ПДК для очищенных газов. Обогащенный кислый гудрон, предназначенный для изготовления замещающего топлива, подготавливается для вывоза в закрытом помещении и, если необходимо, измельчается на величину зерна <40 мм и грузовым транспортом отвозится для сжигания на электростанцию *Schwarze Pumpe*.

Эмиссия вредных веществ в окружающую среду в процессе переработки кислого гудрона и санирования территории постоянно контролируется наряду с производственным контролем также и 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 эмиссии диоксида серы разрабатываются дополнительные технические мероприятия по ее контролю и уменьшению, например, установка воздушно-струйной вентиляции, установленная на берегу пруда. Для наблюдения за эмиссией в ходе санирования над поверхностью пруда устанавливаются специальные измерительные зонды для измерения эмиссий двуокиси серы в зависимости от погодных условий и различного содержания вредных веществ в пруду.

В результате проведенной работы было переработано в замещающее топливо для электростанций более 78000 м³ кислого гудрона. Полное восстановление территории, занятой прудом-накопителем, завершилось во втором полугодии 2005 г. [3].

Именно этот опыт был использован при восстановлении сернокислого гудронового пруда в Словении в *Pesniški Dvor*, недалеко от Марибора. Сернокислый гудрон от НПЗ в г. Марибор накапливался в этом пруду с 1967 г. по 1983 г. 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*, или размещают на полигонах как отходы 2-ого класса опасности, как итальянская компания *UNUECO S.c.r.l.* [1].

Данные о реализуемых в Европе проектах по восстановлению прудов-накопителей кислых гудронов представлены в табл. 1 на 01.06.2012 г.

В настоящее время основным источником кислого гудрона в странах ЕС являются производства по регенерации отработанных масел.

Во всех промышленно развитых и в большинстве развивающихся во все возрастающих масштабах осуществляется сбор, очистка, регенерация и переработка отработанных масел, ресурсы которых оценивают примерно в 50% от потребления свежих продуктов, при этом отработанные масла составляют около 30% всех нефтяных отходов.

Из 1,6 млн т собираемых в Западной Европе отработанных масел более 50% используют в качестве топлива, остальное количество поступает на вторичную переработку. Продукция последней оценивается примерно в 470 тыс.т, т.е. не более 7% общей потребности в маслах. Однако в свете европейских законодательств и при росте спроса на экологически безопасные смазочные материалы эта цифра

должна значительно возрасти в ближайшем будущем [4].

Таблица 1 – Сведения о переработке кислых гудронов в Европе

Объект проекта по восстановлению	Страна	Период времени	Объем КГ
Территория бывшего топливозаправочного пункта P301 (Addinol)	Германия	1996-1997	35000
Территория бывшей промзоны Landfill Site Leonhardt" (ADDINOL)		1999-2002 2004-2005	117400 20000
Профилактические работы на территории НПЗ "Webau"		2002-2003	28000
Восстановление верхнего пруда-накопителя, Mittelbach		2003	1300
Восстановление второго пруда-накопителя, Neukirchen		2003-2005	78000
Восстановление нижнего пруда-накопителя, Mittelbach		2005-2008	62000
Восстановление третьего пруда-накопителя, Neukirchen		2009-2011	35000
Территория завода Monticelli Pavese	Италия	1997 - 1998	6700
Загрязненная территория завода "Cerro al Lambro"		2002-2003	2000
Восстановление пруда-накопителя, Pesnica Dvor	Словения	2007-2008	31250
Восстановление пруда-накопителя, Incukalns	Латвия	2010-по настоящее время	30200

Литература

1. Сернокислые гудроновые озера и методы их утилизации [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.corvus.lv>
2. Шухов В.И., Тишакова А.Н. Кислые гудроны и проблемы их утилизации [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.techros.ru/>
3. Dr. Ditmar Gru. Results of the remediation of the acid tar lagoons at Chemnitz – kit. International workshop. Remediation of tar and acid tar contaminated sites. Chemnitz, October 23-24, 2006.
4. Мещеряков С.В., Спиркин В.Г., Хлебникова О.А., Люшин М.М. Экология производства, 2, 4-6 (2005).

© А. А. Никитина - к.х.н., Уфимский государственный университет экономики и сервиса; А. С. Беляева - к.х.н., Башкирский государственный аграрный университет; Р. В. Кунакова - д.х.н., Уфимский государственный университет экономики и сервиса; Г. Е. Заиков - д.х.н., Институт биохимической физики им.Н.М.Эмануэля РАН; Ю. А. Тунакова - д.х.н., профессор кафедры ТПМ КНИТУ, juliaprof@mail.ru.