

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. Эكспавация содержимого озера с учетом неразорвавшихся боеприпасов и большой эмиссии диоксида серы SO_2 ; 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 SO_2 - 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 Ллвинейнионский 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 диоксида серы и блока последующего сжигания выделяющихся при процессах обработки углеводородов. Непрерывное измерение эмиссий в течение всего производственного цикла гарантирует соблюдение разрешённых 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 диоксид 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 экологобезопасные смазочные материалы эта цифра должна значительно возрасти в ближайшем будущем [4].

Таблица 1 – Сведения о переработке кислых гудронов в Европе

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 Слове-ния 2007-2008 31250 Восстановление пруда-
накопителя, Incukalns Латвия 2010-по настоя-щее время 30200