

Опыт переработки серноокислых гудронов в жидкое топливо

**Юрченко А.А., Поляков А.А.
CORVUS Company SIA, Латвия**

Серноокислые гудроны – отходы, образующиеся при некоторых технологических процессах, таких, как производство светлых масел, очистка парафинов, производство сульфонатных и других присадок, где применяется серная кислота в качестве реагента или катализатора.

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

Серноокислые гудроновые пруды содержат не только гудроны, но и другие экологически опасные вещества (по-видимому, сбрасывались нелегально): мышьяк, тяжелые металлы, бочки с химикалиями неизвестного происхождения [1].

В Латвии, 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 серноокислого гудрона - производственных отходов, образующихся в процессе производства масел [2]. До начала 70-х годов использовался Северный пруд, позднее - Южный пруд. Главными составляющими серноокислого 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 серноокислых гудроновых отходов. 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.

Источник загрязнения Южного пруда характеризуется тем, что серноокислый гудрон виден в открытом виде у поверхности земли. Загрязнение не смешано с песком, но подвергается воздействию осадков, и поэтому его поверхностная часть смешана с водой. Со временем серноокислый гудрон расслоился на четыре слоя [3].

Каждый слой имеет свои характерные физико-химические свойства (см. таблицу 1). Эти свойства существенно влияют на возможности очистки каждого слоя. Следует заметить, что расслоение гудрона известным образом уменьшило вред окружающей среде, поскольку псевдотвердый нижний слой со временем превратился в непроницаемый слой, таким образом задерживая инфильтрацию растворимых компонентов гудрона в подземные воды. При ликвидации источника загрязнения следует стараться максимально сохранить герметичность этого слоя, до времени, когда сам слой предусмотрено ликвидировать.

Поскольку выполнить точные измерения глубины названных слоев невозможно, нельзя определить точный объем отдельных продуктов, в результате чего в рамках выполнения проекта специалист по охране окружающей среды должен будет контролировать и оценивать окончательную глубину экскавирования в пруду, а также объем загрязненного грунта в куб. метрах.

Физико-химические свойства слоев гудрона Южного пруда

Таблица 1

Слои гудрона	Кислотное число (мг КОН на 1 г гудрона)	Условная влажность % (100 °С) (H ₂ O)	Содержание органической массы % При 85 °С	Неорганические примеси %	Потеря массы за 96 часов %	Растворимые сульфаты % (S04)	pH
Поверхностный Слой воды. ~ 16 тыс. м ³	5,60	88,20	11,55	0,25	7,30	0,37	2,64
Текущий средний слой ~ 25 тыс. м ³	20,36	45,52	54,29	0,19	5,60	1,11	1,02
Псевдотвердый нижний слой ~ 10 тыс. м ³	60,27	23,29	76,61	0,30	3,12	2,71	0,8
Загрязненный Грунт ~13 тыс. м ³	Параметры неизвестны, их будет возможно определить только после удаления основной массы						

В Южном пруду в 2 разных местах и на разных глубинах были взяты образцы гудрона и песчаной смеси на берегах пруда. Результаты анализа средней смеси даны в таблице 2.

THE SAMPLE ANALYSES Анализы образцов гудрона Южного пруда

Таблица 2

Measured parameters	Value	Unit of measures	Used method
1	2	3	4
Moisture content	44,6	% of mass	DIN IS03733
Ash content	2,4	% of mass	DIN EN ISO 6245
Fats	10,07	% of mass	SAA 168
Chlor C1	0,08	% of mass	SAA 153
Fluor F	<12	mg/kg	DIN 51723
Colorific value	16230	kJ/kg	DIN 51900 T3
pH	1,04		DIN ISO 1039D
Mineral carbohydrates	65000	mg/kg	LAGA KW/85
EOX	89	mg/kg	DIN 38414-S17
Ultrasound extraction	PAK, PBC		SAA 320
Naphtalene	2,58	mg/kg	DIN IS013877/EPA6
Acenaphthelene	<1	mg/kg	DIN IS013877/EPA6
Acenaphthene	<0,06	mg/kg	DIN IS013877/EPA6
Fluoren	<0,06	mg/kg	DINIS013877/EPA6
Fenanstren	11,9	mg/kg	DIN IS013877/EPA6
Anthracen	<0,02	mg/kg	DINIS013877/EPA6
Fluroanthen	<0,06	mg/kg	DINIS013877/EPA6
Pirane	5,20	mg/kg	DINIS013877/EPA6
Benzoanthracene	<0,06	mg/kg	DIN IS013877/EPA6
Krisene	<0,06	mg/kg	DINIS013877/EPA6
Bezno (b) fluoranthen	0,395	mg/kg	DINIS013877/EPA6

Benzo (κ) fluoranthene	0,113	mg/kg	DINIS013877/EPA6
Benzo (b) pirene	0,096	mg/kg	DINIS013877/EPA6
Dibenzo (a, h) anthracene	0,667	mg/kg	DIN IS013877/EPA6
Benzo (g, h, i) perilene	1,87	mg/kg	DINIS013877/EPA6
Indenopirene	<0,1	mg/kg	DIN IS013877/EPA6
Polyaromatic carbohydrates	22,8	mg/kg	DINIS013877/EPA6
Polychlorbiphenils	<0,01	mg/kg	DIN38414-S20
Benzole	0,9	mg/kg	DIN 38407 F9
Toluene	24	mg/kg	DIN 38407 F9
Ethylebenzole	1,5	mg/kg	DIN 38407 F9
KSILOLE	4,5	mg/kg	DIN 38407 F9
BETEX sum	31	mg/kg	DIN 38407 F9
Dichloramethane	14	mg/kg	DIN EN ISO 10301
Trichloramethane	10	mg/kg	DIN EN ISO 10301
1,1,1-Trichloramethane	<0,1	mg/kg	DIN EN ISO 10301
Tetrachlormethane	170	mg/kg	DIN EN ISO 10301
Dichloramethane	<0,5	mg/kg	DIN EN ISO 10301
Trichlorethane	120	mg/kg	DIN EN ISO 10301
Tetrachlorethane	1,9	mg/kg	DIN EN ISO 10301
Sum of quickly evaporating carbohydrates	320	mg/kg	DIN EN ISO 10301
Extraction of substances using <i>aqua regia</i>			DIN EN 13346
As	<1	mg/kg	DIN EN ISO 11969
Pb	4950	mg/kg	DIN EN ISO 11885
Cd	0,34	mg/kg	DIN EN ISO 11885
Cr (всего)	6,82	mg/kg	DIN EN ISO 11885
Cu	51,7	mg/kg	DIN EN ISO 11885
Ni	1,57	mg/kg	DIN EN ISO 11885
Hg	26,2	mg/kg	DIN EN 1483
Zn	13,5	mg/kg	DIN EN ISO 11885
Sb	<1	mg/kg	DIN EN ISO 11885
Co	1,11	mg/kg	DIN EN ISO 11885
Se	<1	mg/kg	DIN EN ISO 11885
Tl	<0,5	mg/kg	DIN EN ISO 11885
Sn	2,22	mg/kg	DIN EN ISO 11885
V	3,38	mg/kg	DIN EN ISO 11885
CN	0,07	mg/kg	LAGA CN/2/79
S	4740	mg/kg	DIN EN ISO 11885
P	49,5	mg/kg	DIN EN ISO 11885
Phenols index	14	mg/kg	DIN 38409-H16-3
Mass fraction of alkali	1300	mmol/kg	DIN 38409-H7-2
Viscosity 80°C	120	cst	

Как видно из таблицы 2, отмечается повышенное содержание тяжелых металлов.

Учитывая особенности сернокислого гудронового Южного пруда необходимо было выбрать технологию переработки сернокислого гудрона.

Современные технологии переработки кислых гудронов можно разделить на четыре основные группы:

- высокотемпературное расщепление;
- низкотемпературное расщепление;
- использование в качестве компонента топлива для промышленных печей и электростанций (твердое замещающее топливо);
- комплексная переработка с получением топлива, кокса и других продуктов.

Выбор той или иной технологии должен базироваться на учете конкретного состава сырья (например, какой из слоев пруда-накопителя надо переработать) и возможности реализации получаемых продуктов.

В то же время имеется ряд маленьких государств, где сжечь большое количество гудрона как твердое (кусковое) замещающее топливо не представляется возможным из-за отсутствия электростанций, работающих на твердом топливе. Однако, имеется значительное количество небольших котельных, работающих на жидком топливе. Для таких котельных необходимо, чтобы кислый гудрон был нейтрализован и очищен от механических примесей и воды (сепарирован), для чего можно использовать известные устройства для очистки нефтешлама, такие как трехфазные центрифуги-декантеры. Такие декантеры выпускают известные в мировой практике фирмы: в Германии – Вестфалия [4], в Швеции – Alfa-Laval [5].

Из описанных методов переработки сернокислого гудрона[1], лишь незначительная часть посвящена получению жидкого топлива, да и то в этих методах рассматривается лишь процесс переработки жидкого гудрона. В то же время значительные трудности появляются при выборке (откачке) сернокислого гудрона из озера.

Так, имеющийся в Латвии [2] опыт по нейтрализации сернокислого гудрона представляет определенный интерес. А/О «БАО» с осени 2001 года было откачено и передано на сжигание более 5 тыс. т жидкого гудрона. 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.

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 и перенастройки процесса.

Для того, чтобы определиться, какие из известных технологий переработки кислых гудронов могут быть использованы в Латвии, обратимся к разработанному государственным SIA "Vides Projekti" Рабочему заданию «Ликвидация отходов Инчукалнского сернокислого гудронового Южного пруда». Согласно этому заданию рекомендованы следующие варианты переработки отходов гудрона[3]:

- переработка текучего слоя гудрона в жидкое топливо (или его компонент);
- переработка текучего слоя гудрона в твердое кусковое замещающее топливо;
- переработка поверхностного слоя воды гудронового озера;
- переработка псевдотвердого слоя гудрона в твердое кусковое замещающее топливо;
- санация озера с отверждением и нейтрализацией смеси гудрона с землей и укладкой ее на прежнее место или складированием в разрешенном месте.

Применительно к Латвии, у которой нет электростанций для сжигания твердого топлива, но есть котельные, работающие на жидком топливе, а также цементный завод, также работающий на жидком топливе, предпочтительной является технология по переработке сернокислого гудрона в жидкое топливо. Однако эта технология не должна базироваться на строительстве завода термического крекинга, что для Латвии

непозволительно дорого, да и сернокислого гудрона для такого завода в Инчукалнсе достаточно мало. Эта технология должна быть достаточно простой.

В этом плане определенный интерес представляет разработанное в CORVUS Company устройство для нейтрализации сернокислого гудрона [6]. Устройство изображено на Рис. 1.

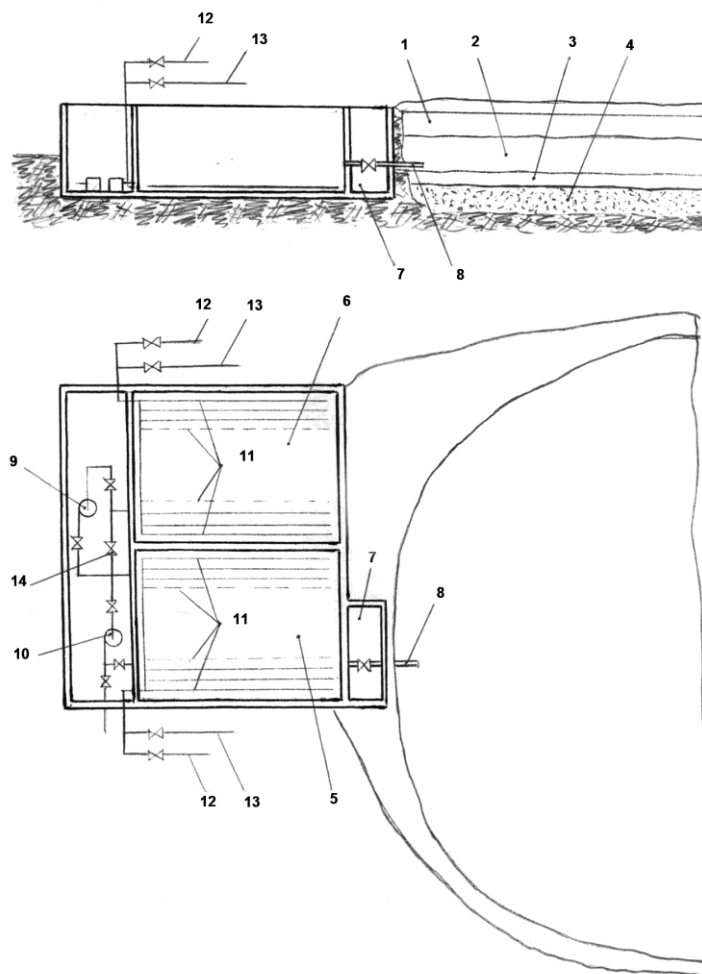


Рис. 1. Устройство для нейтрализации сернокислого гудрона

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 патрубка 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 в последствие 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.2). Устройство представляет из себя емкость с днищем, открытая 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 – нетекучий псевдотвердый слой гудрона; 4 – смесь сернокислого гудрона с землей.

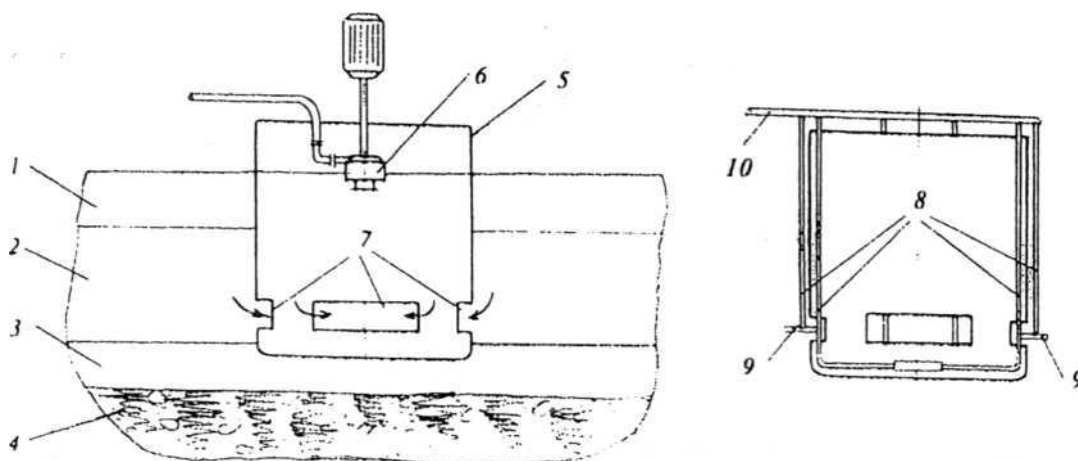


Рис. 2. Устройство для перекачки сернокислого гудрона

Через прорези в нижней части емкости жидкотекучий гудрон перетекает внутрь емкости и по закону о сообщающихся сосудах заполняет емкость изнутри до верхнего уровня в озере. Погружной 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 [7].

Была проведена нейтрализация сернокислого гудрона в полевых условиях.

Нейтрализованный гудрон в дальнейшем по технологии „CORVUS Company” используется для приготовления котельного топлива. По технологии фирмы отходы нефтепродуктов отстаиваются, фильтруются, сепарируются. Затем при помощи специального устройства смесителя-диспергатора из очищенных отходов нефтепродуктов

приготавливается стабильное гомогенное топливо. На ряд устройств этой технологии получены патенты.

Принципиальная схема технологии приготовления утилизируемого топлива из отходов нефтепродуктов (нефтешлама) показана на Рис. 3 отходы нефтепродуктов из приемной емкости (на рисунке не показана) поступают в цистерну-накопитель 1. После отстоя воды, она по трубопроводу 9 поступает на очистные сооружения. Отходы нефтепродуктов проходят через фильтр 2, где очищаются от крупных механических примесей. Затем отходы нефтепродуктов поступают в сепаратор топлива 3, где они окончательно очищаются от воды и механических примесей и подаются в цистерну 4 утилизируемого топлива. Из цистерны 4 отходы через фильтр 5 поступают в смеситель-диспергатор, где они за счет кавитации и разрыва сплошности гомогенизируются и образуется стабильная гомогенная топливная смесь. При сжигании в котле такая топливная смесь обеспечивает экономию 1 – 3% от количества сжигаемого топлива. Такое утилизируемое топливо может сжигаться в котле или быть добавкой в качестве компонента топлива.

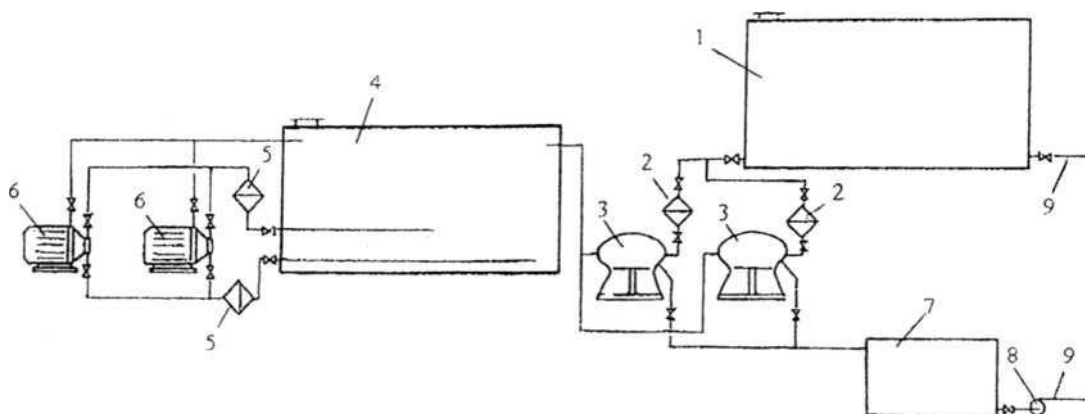


Рис. 3. Принципиальная схема приготовления утилизируемого топлива из отходов нефтепродуктов

В таблице 3 представлены характеристики топлива, приготовленного из обезвоженного нейтрализованного гудрона с добавлением 20% отработанных масел. Такое топливо не имеет противопоказаний при сжигании его в котельных установках.

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

Таблица 3

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	$^{\circ}\text{C}$	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
pH		7,5	± 0.1	ISO 10523

В таблице 4 представлены характеристики топлива, приготовленного только из нейтрализованного гудрона, предназначенного для сжигания в печах цементного завода. По характеристикам топлива видно, что оно может быть использовано и в котельных промышленных предприятия.

Топливо из нейтрализованного сернокислого гудрона

Таблица 4

Показатель Parameter	Единица Измерения Unit of measure	Результат Result	Ошибка измерения Uncertainty	Стандарт Standard
Влажность, W_a Moisture content	%	9.8	± 0.1	ISO 589-81
Теплота сгорания (высшая), Q_G При $V = \text{const.}$, Calorific value (gross) at constant volume	MJ/kg Kkal / kg	36.86 8803	± 0.02 ± 30	ISO 1928-95
Теплота сгорания (низшая), Q_N Calorific value net	MJ/kg Kkal / kg	35.6 8505	± 0.2 ± 30	ISO 1928-95
Зольность, A Ash content	%	<0.1	± 0.1	ISO 6245
Серы содержание Sulphur content	%	0.43	± 0.1	ISO 334
Температура вспышки Flash point	$^{\circ}\text{C}$	92	± 5	ISO 2592
Вязкость кинематическая	mm^2 / s	42.4		

при 80°C				
Плотность при 20°C Density at 20°C	kg / m ³	0.921		ISO 3675
pH		8.3	±0.1	ISO 10523

При санации гудроновых озер возникает вопрос, что делать с донными отложениями, которые перемешались с землей. Утилизировать их экономически невыгодно. Поэтому заслуживают внимания и способы отверждения кислых гудронов для их безопасного захоронения. Разработки подобных процессов ведутся как в России, так и в других развитых странах. В Италии компанией UNUECO S.c.r.l. создана мобильная установка, состоящая из реактора, в который подаются кислые гудроны, реагенты и катализатор, вихревого смесителя, фильтра, конденсатора, насосов. Нейтрализация производится при 50 – 135 °С с помощью CaCO₃, Ca(OH)₂, CaO с последующим отверждением получаемого продукта [8]. Технология была разработана для обезвреживания кислых гудронов, образующихся при сернокислотной очистке отработанных моторных масел. Полученные отходы могут быть размещены на полигонах как отходы 2-го класса опасности.

Фирмой “Baufeld” при санации сернокислотных прудов в районе Chemnitz [9] было обработано, нейтрализовано, отверждено и уложено в хранилище 8 000 тонн загрязненных смолами материалов из откосов и основания пруда.

Разработанные в мировой практике методы отверждения промышленных отходов гарантируют их безопасное хранение и предупреждают загрязнение грунтовых вод.

Список использованных источников

1. Юрченко А.А., Поляков А.А. Сернокислые гудроновые озера и методы их утилизации
http://www.corvus.lv/files/pdf/3_Sulfuric_tar_lakes.pdf
2. Озеро смерти. <http://www.whiteworld.ruweb.info/>
3. Inčukalna sērskābā gudrona dīķī. Atskaite. Valsts SIA „Vides projekti” 2005
4. Westfalia Separator. Mineraloil Systems.
www.westfalia-separator.com
5. Turn waste to profit. Treatment of slop oil, emulsion and oily waste.
www.alfalaval.com
6. Iekārta un paņemiens sērskābā gudrona neutralizācijai, Patents LV № 13465
7. Iekārta sērskābā gudrona parsūkņēšanai. Patents LV № 13596
8. Maranci G. Technology for the treatment of acid sludge by means of a mobile treatment plant. – Report from Conference “Contaminated sites assessment and remediation: new perspectives”. Milan, November 10, 2000.
9. Ditmar Gruss. Säureharzaltlasten. Innovative Technologien zur Sanierung und energetischen Verwertung. Terra Tech 3-4/2005.