



RENEWAL OF ACID TAR LAGOON SITE AT PESNIŠKI DVOR

Franc LIPOVŠEK¹, Peter KOVAČ²

ID 082

¹ KEMIS, Radomlje, SLOVENIA

² GORENJE, Energy Engineering and Environmental Protection, Velenje, SLOVENIA

franc.lipovsek@kemis.si, peter.kovac@gorenje.si

ABSTRACT

In oil refinement process, based on the treatment with sulphuric acid, a bituminous residue, called acid tar, is formed. With such a treatment, linear paraffin molecules (desired fraction) are divided from undesired additions (aromatics, iso-paraffines, heterocyclic compounds). Acid tar is a mixture of liquid, paste-like, and solid hydrocarbons, containing free and bound sulphuric acid.

Waste oil refinery in Maribor land-filled the acid tar into neighbouring dumps, the largest of which is at Pesniški Dvor and is in the process of site rehabilitation. The rehabilitation operation comprises the following: digging out of acid tar along with contaminated soil, their indispensable treatment and recovery to a secondary fuel (acid tar) or into the building materials (contaminated soil), on-site burial of the dump, elimination of existing constructions and making the whole dumping site green.

Recovery of acid tar runs on the processing equipment installed close by the waste dump. Acid substances are neutralised with lime, inactive additions (sawdust, paper sludge etc.) providing adequate consistency (flowability) of recovered product. The process of recovery runs continually and semi-continually and is supported by the process control. Gas emissions (especially of SO₂) are taken by means of adequate suction and directed through alkaline scrubber where they are purified. The secondary fuel obtained according to this process will be used as the energy feedstock in German thermal power station, which uses coal as the basic fuel of comparable properties. Parallel to the recovery process, there has also been established the monitoring system for environmental impacts.

The estimated quantity of waste to be recovered: 17.000t acid tar and 8.000t of contaminated soil.

Key words: acid tar (Säureharz), refuse dump (Altlast), secondary fuel (Ersatzbrennstoff, Mischbrennstoff), waste (Abfall), processing (Verarbeitung), recycling (Verwertung).



SANACIJA ODLAGALIŠČA GUDRONA V PESNIŠKEM DVORU

ID 082

Franc LIPOVŠEK¹, Peter KOVAČ²

¹ KEMIS d.o.o., Radomlje.

² GORENJE d.d., Velenje.

franc.lipovsek@kemis.si, peter.kovac@gorenje.si

POVZETEK

Pri postopku rafinacije olj, zasnovanem na obdelavi s koncentrirano žveplovo(VI) kislino, nastaja smolnat preostanek imenovan gudron. Predelava gudrona, ki je bil kot odpadek odlagan v jamo v Pesniškem Dvoru in predstavlja enega največjih starih bremen v Sloveniji, poteka na procesni opremi, instalirani neposredno ob odlagališču. Kisle sestavine odpadka se nevtralizirajo, neaktivni dodatki (žaganje, papirniški mulji ipd.) pa zagotavljajo ustrezno konzistenco (sipkost) produkta predelave. Predelava je podprta s procesnim vodenjem. Plinske emisije (prevsem SO₂) se zajemajo z odsesavanjem in očitijo. Končni produkt predelave je sekundarno gorivo, po lastnostih podobno premogu, s katerim se sosežiga v nemški termoelektrarni. Vplivi na okolje so nadzorovani s sistemom monitoringa. Članek je osredotočen na ravnanje z gudronom (solidifikacijo), saj je to tehnološko, logistično in okoljevarstveno najzahtevnejši segment celovite sanacije odlagališča gudrona v Pesniškem Dvoru.

Ključne besede: gudron, staro breme, sekundarno gorivo, odpadki, solidifikacija.

UVOD

Gudron, ki je preostanek rafinacije odpadnih mineralnih olj, vsebuje poleg tekočih, pastoznih in trdnih ogljikovodikov, še prosto in vezano žveplovo (VI) kislino, SO₂ ter težke kovine (Pb, Zn, Cu,...).

Rafinerija odpadnih olj v Mariboru je v obdobju 1967-1983 gudron odlagala v okoliške jame, od katerih je največja v Pesniškem Dvoru SV od Maribora in je v postopku celovite sanacije, ki obsega:

1. Pripravljalna dela
2. Izkop in solidifikacijo* gudrona in kontaminiranih zemljin ter transport
3. Končno oskrbo solidifikata z energijsko izrabo (sežigom)
4. Demontažo procesne in druge opreme ter odstranitev objektov
5. Revitalizacijo območja s krajinsko ureditvijo in rekultivacijo

** uporabljamo dosednji ustaljeni izraz »solidifikacija oz. solidifikat« v smislu pojma »stabilizacija«, kot ga definira Pravilnik o ravnanju z odpadki.*

Predvidevamo, da bo potrebno izkopati in odstraniti približno 17.500t gudrona in 7.000t kontaminirane zemljine.

Na območju Maribora sta znani še dve podobni stari bremeni, ki ju bo potrebno sanirati: odlagališči gudrona na Studencih in v Bohovi.

Tabela 1.: Lastnosti gudrona.

Kl.št. odpadka (EWC):	19 11 02*	Vsebnost PCB (6 izomer):	< 1 mg/kg
Nehlapno pri 105 °C:	ca. 90%	Vsebnost org. vezanega Cl:	<0,01- 0,6 %
Anorganske snovi	10 - 12 %	Vsebnost Pb	ca. 1-6 g/kg
Gostota	1,1 -1,3 t/m ³	Vsebnost Zn	ca. 1.000 mg/kg
Plamenišče	195 °C	Vsebnost Cu	ca. 100 mg/kg
Kalorična vrednost (H _w):	ca. 25 MJ/kg	Vsebnost Cd	ca. 1-5 mg/kg
Vsebnost žvepla (kot S):	ca. 8-10 %	Vsebnost B	ca. 100 mg/kg

KRONOLOGIJA ODLAGALIŠČA IN Z NJIM POVEZANIH DEJAVNOSTI

- 1976-1983: odlaganje gudrona v Pesniškem Dvoru
- 1989: Gradnja in zagon čistilne naprave za čiščenje vodnega sloja pred izpustom v potok Gačnik kot ključni ukrep pred zviševanjem gladine v odlagalni jami.
- 1991: Gradnja platoja za montažo tehnološke opreme in opornega zidu, ureditev ceste, začasnega propusta. lovilca olj, delna ureditev cevovodov in električne napeljave
- 1991-1992: Predelava vodne plasti in plavajoče plasti odpadne oljne emulzije. Sanacija je bila uspešna zaradi zmanjšanja volumna in preprečene nevarnosti izlitja vsebine deponije v dolino Gačniškega potoka in reke Pesnice
- 1995-2000: Nadzor nad objekti in okoljem, vzdrževanje sistema, izvajanje obratovalnega monitoringa in študijsko delo pri iskanju optimalnejše rešitve.
- 2001: Tehnološka nadgradnja čiščenja odpadne vode s postopkom za izločanje žveplovodika in sulfidov.
- 2001: Dokončanje tehnološkega sistema za popolno odstranitev preostankov oljne emulzije s plavajočo zaveso in posebnim posnemačnikom.

Javni razpis za celovito sanacijo odlagališča kislega gudrona

- 22.10.2004 naznanilo javnega naročila v Ur.l.RS.
- 11.05.2005 oddaja ponudb
- 15.09.2005 obvestilo o izbiri najustrežnejšega ponudnika
- 05.12.2005 podpis pogodbe med Petrolom, MOP in Gorenjem
- 03.01.2006 začetek veljavnosti pogodbe in začetek projekta

Konzorcij Gorenje, ki je bil izbran kot najugodnejši ponudnik, sestavljajo:

- GORENJE d.d. (*vodja konzorcija*)
- HIDROOPREMA d.o.o. (*izdelava projektov PGD, PZI, in PID*)
- MUEG G.m.b.H. (*postavitev in upravljanje opreme za predelavo, logistika, prevzem predelanih odpadkov in končna uporaba/odstranitev odpadkov*)
- KEMIS d.o.o. (*tehnična koordinacija, čezmejno premeščanje odpadkov, OVD za predelavo odpadkov, prevzem drugih nevarnih odpadkov*)

Terminski načrt celovite sanacije

	Faze sanacije:	Načrtovani čas (mes)
1	Pripravljalna dela	6+3
2	Izkop, solidifikacija in odvoz gudrona in kontaminirane zemljine	11
3	Končna oskrba solidifikata (energetska izraba)	sočasno z 2.fazo
4	Demontaža procesne in druge opreme, ter odstranitev objektov	1
5	Revitalizacija območja s krajinsko ureditvijo	3
	SKUPAJ:	24 mesecev

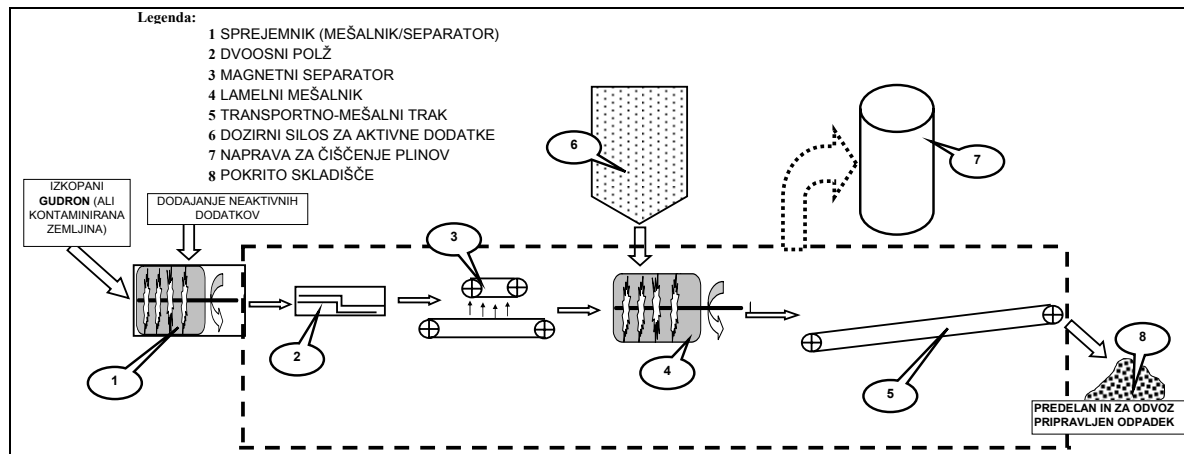
TEHNOLOŠKI POSTOPEK PREDELAVE (»SOLIDIFIKACIJA«) ODPADKA

Procesna oprema z zmogljivostjo predelave 10t gudrona/h, je instalirana v neposredni bližini odlagališča. Odpadek se zajema (koplje) z bagrom ali s hidravlično zajemalko, ki jo upravlja žerjav. Nato se ga prenese v sprejemnik za pripravo predzmesi za solidifikacijo, kjer se izločijo večji kosi motečih materialov, kot so les, kamenje in drugi, predvsem kosovni odpadki. Z vmešavanjem nereaktivnih dodatkov (žaganje, mulji iz predelave papirja, osušeni mulj iz komunalnih ČN, premogov prah, ...) se uravnava konzistenca zmesi, predvsem zrnatost in sipkost. Nastala predzmes se nato s transportnim trakom mimo magnetnega ločevalnika, ki odstrani morebitne kovinske kose, prenese v lamelni mešalnik. V njem se ob doziranju reaktivnih dodatkov (CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, alkalni pepel, ...) kisle sestavine nevtralizirajo. Za čimboljši učinek nevtralizacije sta potrebna zadostno mešanje in zadrževalni čas. Konstrukcija tračnega transporterja, ki prenaša material iz mešalnika do pokritega skladišča za solidifikat, je zasnovana tako, da se material dodatno premeša ob zadostnem odvajanju reakcijske toplote. Izbor nevtralizacijskega sredstva je odvisen od sestave gudrona (vsebnost H₂SO₄, vode, hlapnih primeri, itd.) ter razpoložljivosti, cene in oddaljenosti lokalnih virov dobave. Nekatere parametre, ki vplivajo na izbor nevtralizacijskega sredstva, prikazuje tabela 2.

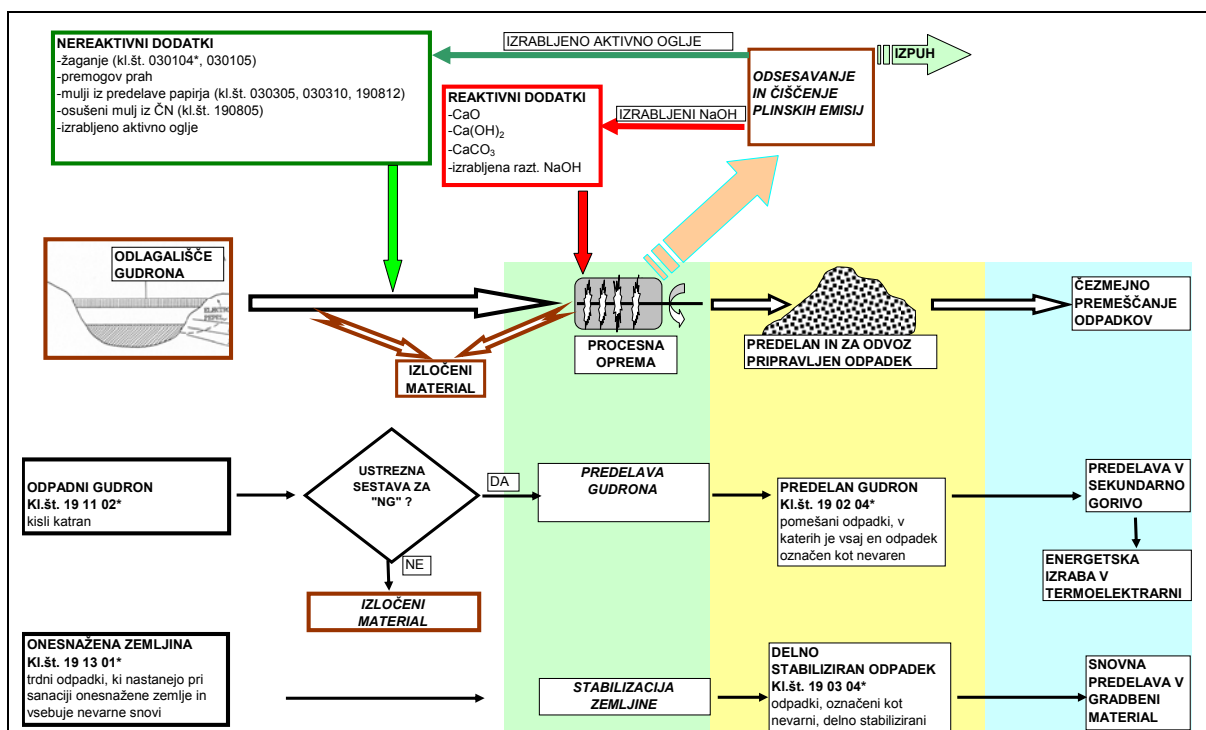
Vsa procesna oprema je opremljena s sesalnimi nastavki, ki zajemajo plinske emisije, ki jih predstavljajo predvsem SO₂, hlapni naftni derivati in prah. Obvladovanje plinskih emisij je opisano v poglavju 5.1.

Tabela 2.:

Izbor nevtralizacijskega sredstva		Reakcijska toplota (kJ/mol H ₂ SO ₄)	Cena
CaO	CaSO ₄ + H ₂ O	-30	C ₁
H ₂ SO ₄ + Ca(OH) ₂	==> CaSO ₄ + 2H ₂ O	-4	C ₂ < C ₁
CaCO ₃	CaSO ₄ + 2H ₂ O + CO ₂	14	C ₃ < C ₂



Slika 1.: Shema tehnološkega postopka.



Slika 2.: Shema snovnih tokov.

Manipulativne in skladiščne površine so narejene tako, da se morebitna razlitja in onesnažene padavinske vode zajamejo ali pa odvedejo v zbirne rezervoarje. Nato se lahko se porabijo kot procesna voda, vračajo v deponijsko jamo za zaporni sloj ali pa prečistijo na obstoječi čistilni napravi ter izpuščajo v vodotok (glej poglavji 5.2. in 5.4.).

Poenostavljeni shemi tehnološkega postopka in snovnih tokov sta prikazani na sliki 1. in sliki 2.

NAKLADANJE IN ODVOZ SOLIDIFIKATA

Velika količina izkopanega materiala, ki ga bo potrebno predelati in prepeljati (predvidevamo količino večjo od 30.000t), precejšnja razdalja (900km), omejene skladiščne površine na območju sanacije in vzporeden dovoz kemikalij in dodatkov, ki so potrebni za sam proces, predstavljajo zahteven logistični problem, ki ga rešujemo s kombinacijo železniškega in cestnega prevoza.

Železniški prevoz poteka z zabojniki sistema AWILOG. Do ŽP Maribor, kjer se prelagajo na vagone, se prevažajo s triosnimi vozili z nakladalno hidravliko. Neto masa zabojnika je približno 7t. Vzporedno poteka tudi neposreden cestni prevoz s polpriklopniki s prekucnikom, z neto maso približno 24t.

Kamionov oz. zabojnike polnimo s kolesnim nakladalnikom, ki ima vgrajeno tehtnico. Za preprečevanje iznosa snovi izven področja sanacije, je pred izvozom na javno cesto vgrajena steza za pranje kamionskih pnevmatik.

ZAJEMANJE IN ČIŠČENJE ODPADNIH PLINOV V PRALNIKU

Pri procesu solidifikacije poteka nevtralizacija, pri kateri se sprošča reakcijske toplota, ki zavisi od uporabljenega reaktivnega (nevtralizacijskega) dodatka. Zaradi povišane temperature prihaja predvsem do intenzivne emisije SO₂. Reakcijske pogoje v mešalniku in v reaktorju je potrebno vzdrževati pod 100°C, da tudi sama žveplova kislina in SO₃ odhlapevata v čim manjši meri. Pri temperaturah pod 100°C sta tudi izhlapevanje lažjihlapanih frakcij mineralnih olj oziroma sublimacija policikličnih aromatskih ogljikovodikov, ki se nahajajo v gudronu, manjši. Ključni deli procesne opreme, kjer bi sicer zaradi procesnih pogojev nastajale agresivne in moteče emisije v zrak, so pod podtlakom in odsesavane v skupni sistem odzračevanja in čiščenja.

Pred vstopom v pralnik odpadni plini prehajajo skozi izločevalnik trdnih delcev (prahu). Pralna tekočina je raztopina NaOH. Ko se nasiti, se jo zamenja, iztrošeno pralno raztopino pa se porabi za nevtralizacijo v osnovnem procesu solidifikacije gudrona.

Pline, očiščene kislih sestavin, vodimo pred izpustom v ozračje še skozi filter z aktivnim ogljem. Njegova vloga je odstraniti (adsorbirati) organske hlapne spojine.

OBVLADOVANJE OBREMENJEVANJA OKOLJA

Zrak

Popolno obvladovanje emisij med izkopavanjem je sicer tehnično možno, vendar je stroškovno neopravičljivo. Z načinom izkopa, prenašanjem gudrona v zaprtih zajemalkah in z ustrezno debelino vodnega zapornega sloja, so emisije (predvsem SO₂) obvladljive v sprejemljivih mejah.

Sama predelava gudrona poteka v zaprtem sistemu, kjer z odsesavanjem ustvarjamo stalen podtlak. Vse emisije (predvsem SO₂, prah in hlapne ogljikovodike) obvladujemo s pralnikom kislih plinov in filtrom z aktivnim ogljem (glej opis v poglavju 4.). Koncentracija SO₂ v zraku je nadzorovana ob sami procesni opreми. Povezava s komandno kabino omogoča stalen nadzor in avtomatsko zaustavitev naprave v primeru prekoračitve mejne vrednosti.

Prašenje končnega solidifikata obvladujemo z ustrezno navlaženostjo in z nadstrešnico ter s pokrivanjem tovora med odvozom v končno predelavo.

Učinkovitost ukrepov za zmanjšanje emisij je nadzorovana z monitoringom imisij, ki obsega:

- Meritev vetrovnih razmer na območju sanacije
- Neprekinjene meritve žveplovih oksidov in prašnih delcev na lokacijah v bližini stanovanjskih hiš, za katere na osnovi izmerjene rože vetrov predvidevamo, da bodo najbolj izpostavljene.

Tla

Področje sanacije je razdeljeno na t.i. čisto in nečisto območje, kar definira površine, ki prihajajo v stik s predelovanim odpadkom, poleg tega pa takšna delitev preprečuje raznašanje materiala izven območja sanacije in obenem zagotavlja ustrezne higienske razmere za zaposlene.

Onesnaženje tal preprečujemo z naslednjimi tehničnimi (vse manipulativne površine, ki so (lahko) v stiku z gudronom, so v nepropustni izvedbi, ustrezna skladišča nevarnih snovi, lovilne skledе ustreznih prostornin, vodotesnost interne kanalizacije, zaščitенost pred atmosferskimi vplivi, ..) in organizacijskimi (redno preverjanje brezhibnosti strojev, opreme in vozil, minimalne količine kemikalij, ...). Na izvozu z delovišča je nameščena naprava za pranje koles kamionov.

Hrup

Glavni viri hrupa so kamioni za dovoz in odvoz materiala, delo bagra, nakladalnika, buldožerja in ventilatorjev.

Z organizacijskimi ukrepi (izključeni motorji prevoznih sredstev in delovnih strojev med čakanjem ali med prekinitvami delovnega procesa, ugasnjeni ventilatorji) zagotavljamo, da naprave ne bodo po nepotrebnem obratovale in povzročale hrupa.

Vode

Neposredno ob območju sanacije teče potok Gačnik, ki se izliva v reko Pesnico. Vanj spuščamo le čiste meteorne vode in vode, ki so obdelane v obstoječi čistilni napravi.

V samem postopku izkopa gudrona pravih tehnoloških odpadnih vod ni. Delno lahko med nje prištevamo vodni zaporni sloj, ki se ga bo po potrebi nevtraliziralo v ČN. Onesnažene padavinske vode, ki se zbirajo v zgrajenih zbirnih jarkih ob internih transportnih poteh na nečistem območju sanacije, se vrača v odlagalno jamo (v zaporni vodni sloj). V času izkopa gudrona je predviden odvod vode (po potrebi) iz zapornega vodnega sloja v rekonstruirano čistilno napravo v nevtralizacijo in vračanje večjega dela prečiščene vode v jamo; del te vode pa se bo uporabil tudi za tehnološke potrebe.

Tehnični in organizacijski ukrepi za preprečevanje onesnaženja vod so identični z ukrepi za preprečevanje onesnaženja tal, opisanimi v poglavju 5.2.

Elektromagnetno sevanje

V sklopu sanacije ne bomo uporabljali opreme, ki bi zahtevala posebno pozornost glede vplivov elektromagnetnega sevanja.

DESTINACIJA PREDELANIH ODPADKOV

1. Odpadni gudron bo na lokaciji neposredno ob odlagališču predelan v nevtralno in stabilno obliko. Postopek predelave je opisan v poglavju 1. Sledi prevoz v nadaljnjo predelavo (čezmejno pošiljanje z ustreznimi dovoljenji) v matični predelovalni obrat nemške firme *MUEG Mitteldeutsche Umwelt und Entsorgung GmbH, D-06242 Braunsbedra*, kjer bo predelan (postopek R3) v sekundarni energent, primeren za sosežig (postopek R1) v termoelektrarni Schwarze Pumpe.

Termoelektrarna za energent uporablja premog z visoko vsebnostjo žvepla, ki se ga iz dimnih plinov po obdelavi s suspenzijo apnenca izloči kot sadro (Ca-sulfat), ki je tržni izdelek. Na ta način lahko TE sosežiga tudi sekundarna goriva, ki vsebujejo žveplo. Zmogljivost sosežiga sekundarnih goriv je 85t/h oziroma 5% masnega toka osnovnega energenta.

2. Onesnažena zemljina bo, v odvisnosti od zakisanosti, po potrebi predhodno obdelana z reaktivnimi dodatki (Ca(OH)_2 , CaCO_3 ,...), nakar bo odpeljana v nadaljnjo predelavo (čezmejno pošiljanje z ustreznimi dovoljenji) po postopku R5 v MUEGov matični predelovalni obrat, kjer bo predelana v gradbeni material.

Mejni parameter za razvrščanje na »gudronski odpadek« in »z gudronom onesnaženo zemljo« je vsebnost pepela. Vsebnost pepela >40% pomeni odpadek s kl.št.190304*, ki bo poslan na predelavo v gradbeni material, vsebnost pepela <40% pa pomeni obdelan gudron s kl.št.190204*, ki bo poslan na predelavo v sekundarno gorivo.

RAVNANJE Z ODPADKI IZ PREDELAVE

Sam postopek predelave gudrona in onesnažene zemljine ne povzroča novih odpadkov. Izrabljeni adsorbent (aktivno oglje) in iztrošena absorpcijska raztopina NaOH, ki nastajata v postopku čiščenja zraka, se uporabita v postopku predelave (aktivno oglje kot nereaktivni dodatek, NaOH pa kot reaktivni dodatek za nevtralizacijo).

Med izkopom gudrona se lahko pojavijo kosovni in drugi odpadki, ki so bili nenadzorovano odvrženi v deponijsko jamo. Vrsto in količino je nemogoče vnaprej določiti, bodo pa takoj po izkopu izločeni, razvrščeni ter predani Kemisu kot pooblaščen organizaciji za ravnanje z odpadki.

DRUGI UKREPI ZA PREPREČEVANJE NENADZOROVANIH VPLIVOV ZA OKOLJE

Požarno varstvo

Odpadki oziroma materiali, ki vstopajo in nastajajo v procesu predelave, so sicer gorljivi, niso pa vnetljivi. Zelo majhna je tudi verjetnost tvorbe eksplozijskih mešanic prahu ali hlapov nižjih ogljikovodikov z zrakom. Največja možnost nastanka požara je zaradi napake na elektroinstalaciji.

Zagotovljeno je zadržanje, čiščenje in nevtraliziranje onesnaženih požarnih voda ob morebitni intervenciji in preprečitev neposrednega izliva teh voda v sistem ponikovalnic ali neposredno v vodotok.

Prevoz nevarnega blaga

Dovoz reagentov in odvoz odpadkov v predelavo bo potekal v skladu z *Zakonom o prevozu nevarnih snovi*, razvrščanje in označevanje pa v skladu z *Zakonom o kemikalijah*. Predelani (solidificirani) gudron in onesnažena zemljina sta sicer označena kot nevarna odpadka, ne zapadeta pa pod nevarno blago v skladu z merili *Zakona o prevozu nevarnih snovi*.

Usposabljanje delavcev

Delavci so usposobljeni v skladu z zakonodajo za ravnanje s kemikalijami in opremljeni z osebno in drugo varovalno opremo.

LITERATURA IN POVEZAVE

1. Petrol d.d., Ljubljana in Republika Slovenija. Ministrstvo za okolje in prostor: Razpisna dokumentacija za projekt »Sanacija odlagališča kislega gudrona v Pesniškem Dvoru«, oktober 2004.
2. Projektna dokumentacija (Hidrooprema d.o.o., Ljubljana).
3. E-NET OKOLJE d.o.o., Ljubljana: »Poročilo o vplivih na okolje za sanacijo odlagališča gudrona v Pesniškem Dvoru pri Mariboru«, marec 2006.
4. MUEG G.m.b.H., Braunsbedra: Interna dokumentacija.
5. KEMIS d.o.o., Radomlje: Interna dokumentacija.
6. <http://www.mueg.de>
7. <http://www.kemis.si>

FOTOGRAFIJE



Odlagališče pred začetkom sanacije



Montaža procesne opreme



Monitoring imisij SO₂



TE Schwarze Pumpe