



**\*\*\* Likvidácia starých ekologických záťaží \*\*\***

**Spracovanie kyslých ropných kalov,  
gudrónov, procesom BLOWDEC® so súčasťou recykláciou uhlíkovodíkov**

Apríl 2010

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "maďar", is positioned above the contact information.

Ing. Ivan Maďar  
Roil Trade s.r.o.  
Križna 12  
811 07 Bratislava  
[www.blowdec.sk](http://www.blowdec.sk)

**Copyright © 2010**

Tento informačný materiál je duševným vlastníctvom spoločnosti Roil Trade s.r.o. a je chránený Autorským zákonom (Zák. č. 618/2003 Z.z.). Voľné použitie tohto materiálu je povolené výlučne iba ako celku. Citácie alebo iné použitie akejkoľvek textovej časti tohto materiálu je viazané na povinnosť uviesť pri zverejnení citácie tento materiál ako informačný zdroj. Kopírovanie, reprodukovanie a iné naloženie s obrazovými časťami tohto materiálu, ako aj ich akékoľvek následné použitie, najmä však zverejnenie oddelene od tohto materiálu je povolené iba na základe predchádzajúceho písomného súhlasu vlastníka autorských práv.



## Abstrakt

Univerzálne technologické zariadenie **BLOWDEC**<sup>®</sup> odvodené z pôvodného slovenského patentu je určené na recykláciu odpadov s vysokým obsahom organických podielov, najmä uhľovodíkov. Technológia je overená pre spracovanie rôznych ropných kalov, skvapalňovanie zmesových odpadových plastov a gumy, pri regenerácii odpadových minerálnych olejov a štiepení ťažkých uhľovodíkov. Recyklácia procesom **BLOWDEC**<sup>®</sup> umožňuje z odpadov „vyťažiť“ takmer 100% prítomných organických látok vo forme hodnotného oleja vhodného na ďalšie rafinárske spracovanie, alebo využitie ako vykurovacieho oleja. Technológia umožňuje získavať efektívne a bez emisií čistú energiu z neštandardných energetických zdrojov, z odpadov.

## Kľúčové slová

Technológia na zhodnotenie odpadov, staré ekologické záťaže, odpady zo spracovania ropy, kyslé ropné kaly - **gudróny**, odpady z výrobkov na báze ropy, odpadové plasty, recyklácia uhľovodíkov, vykurovací olej, životné prostredie

## Ocenenia a patentová ochrana

Technológia **BLOWDEC**<sup>®</sup> bola v roku 2002 na konferencii Technika Ochrany Prostredia TOP 2002 ocenená **hlavnou cenou Ministra životného prostredia**. V roku 2004 na 10. ročníku tejto konferencie bola ocenená 2. miestom v kategórii **Progresívna idea**. Proces a zariadenie je chránené 9 patentmi udelenými okrem Slovenska v najvyspelejších krajinách sveta.

## Obsah

- 3 Úvod
- 4 Výroba alternatívneho paliva v Českej republike
- 4 Spracovanie gudrónov procesom **BLOWDEC**<sup>®</sup>
- 5 Princíp technického riešenie **BLOWDEC**<sup>®</sup>
- 7 Využitie technológie **BLOWDEC**<sup>®</sup> na spracovanie odpadov
- 8 Prevádzkové skúsenosti
- 8 Výsledky testov spracovania odpadov
- 9 Výhody procesu
- 10 Prílohy
  - Obrázky technologického zariadenia **BLOWDEC**<sup>®</sup>
  - Ocenenia
  - Skúsenosti z likvidácie skládok ropných odpadov v ČR

## Spracovanie kyslých ropných kalov, gudrónov, procesom BLOWDEC® so súčasou recykláciou uhľovodíkov

### ÚVOD

Spracovanie ropy na Slovensku sa datuje od konca 19. storočia, keď bola v roku 1895 založená rafinéria Apollo u.s. a postavený výrobný závod v Bratislave. Takmer 100 rokov produkovali spracovatelia ropy u nás odpady vo forme kalov, ktoré v tom čase nebolo možné ekonomicky a ekologicky spracovať. Odpady boli ukladané až do konca 80 rokov 20. storočia na skládkach. V minulosti sa pri rafinácii výrobkov z ropy hojne používala kyselina sírová. Ropné odpady boli preto veľmi často tvorené obtiažnou a nebezpečnou zmesou uhľovodíkov a kyseliny sírovej. Väčšinou sa ukladali do prírodných alebo umelo vyhlbených jám v blízkosti rafinérie. Ekologické myslenie v tom čase neexistovalo a potenciálnym únikom odpadov do prírodného prostredia sa nevenovala žiadna pozornosť. Najväčšia skládka ropných kalov (gudrónov) z rafinácie - spracovania ropy na Slovensku je pri obci Predajná neďaleko Podbrezovej. Tu sú uložené prevažne kyslé kaly z odstavenej olejárskej rafinérie Petrochema Dubová. Ďalšie veľké úložisko kyslých ropných odpadov je v bývalom kameňolome Srdce v blízkosti Devínskej Novej Vsi pri Bratislave, kam bol vyvezený odpad z areálu rafinérie Apollo počas likvidácie závodu v 60. rokoch minulého storočia. Okrem uvedených starých záťaží je na Slovensku viacero ďalších skládok s menším množstvom uložených ropných odpadov.

Lagúny gudrónov 1. a 2. z rafinérie  
Petrochema Dubová pri obci Predajná



Nebezpečenstvo ukryté v nevyhovujúcich starých skládkach ropných odpadov ohrozuje najmä spodné a povrchové vody a preto niet

pochýb o akútnej nutnosti ich rýchlej likvidácie. Naši západní susedia v Čechách, ale aj v ostatných Európskych krajinách postupne odstraňujú hriechy minulosti voči prírode a likvidujú staré skládky ropných odpadov. V Čechách sa pre likvidáciu ropných záťaží zvolil technologický postup ktorý (neprimerane) nazývajú „výroba alternatívneho paliva“.

**Skúsenosti z Čiech vieme na Slovensku zúročiť a s využitím pôvodného slovenského technického riešenia sme schopní realizovať likvidáciu gudrónov ekonomicky aj environmentálne výhodnejšie ako v ČR.**

## VÝROBA ALTERNATÍVNEHO PALIVA V ČESKEJ REPUBLIKE

Podstata likvidácie ropných záťaží „výrobou alternatívneho paliva“ ktorá sa zvolila v ČR je principiálne veľmi jednoduchá, z hľadiska realizácie však pomerne náročná. Z lagúny vyťažený ropný odpad, často nehomogénny a s rôznymi prísadami, sa neutralizuje zmiešaním s rozomletým vápencom a následne sa mieša a homogenizuje s pomletým uhlím a drevenými pilinami. Uvedeným postupom sa eliminuje prítomná, veľmi korozívna kyselina sírová, zvýši sa výhrevnosť a kašovitý materiál sa upraví tak, aby bol manipulovateľný ako tuhá sypká látka. Výrobu alternatívneho paliva, najmä fázu nekontrolovanej neutralizácie sprevádza produkcia plynných emisií a zápachu. Ako palivo sa však takýto „produkt“ môže použiť výlučne v cementárenskej peci, ktorá fakticky slúži ako spaľovňa upraveného nebezpečného odpadu.

Ekonomická hodnota „alternatívneho paliva“ je vzhľadom k výhrevnosti cca 15 MJ/kg pomerne nízka a obmedzené použitie výlučne v cementárenských peciach túto hodnotu ďalej znižuje. Postup výroby „alternatívneho paliva“ je síce jednoduchý, ale ekonomicky značne náročný a likvidácia ropných skládok takýmto postupom vyžaduje značné finančné zdroje.

Podrobnejšie informácie o postupe výroby „alternatívneho paliva“ v ČR sú uvedené v prílohe: „Skúsenosti z likvidácie skládok ropných odpadov v ČR“

## SPRACOVANIE GUDRÓNOV PROCESOM BLOWDEC®

Výhodným variantom spracovania gudrónov je použitie pôvodnej slovenskej technológie určenej na spracovanie rôznych druhov odpadov z ropných látok a odpadov z výrobkov na báze ropy (odpadové oleje, guma, odpadové plasty). Technológia BLOWDEC® umožňuje rozdeliť - separovať jednotlivé zložky tvoriace odpad, to znamená, že uhľovodíky sa oddelia od vody a tuhej, minerálnej fázy. Takto získané recyklované kvapalné uhľovodíky je možné využiť ako kvalitný vykurovací olej, minerálna zložka zbavená ropných látok sa môže spracovať do stavebných hmôt, alebo uložiť na štandardnú skládku odpadov. Oddelenú vodu je nutné vyčistiť v bežnej ČOV. Materiálová účinnosť procesu pri separácii je takmer 100%. Veľmi malá časť uhľovodíkov sa premieňa na koks a v závislosti od zvolenej procesnej teploty sa môže vytvárať uhľovodíkový plyn využiteľný ako ušľachtilé palivo.



Mobilná technologická jednotka BLOWDEC 200kW

S ohľadom na prítomnosť agresívnej voľnej kyseliny sírovej a ostatných kyslých zložiek v gudrónoch, ktoré by spôsobili rýchlu deštručnú koróziu kľúčových častí strojno-technologického zariadenia **BLOWDEC®**, je bezpodmienečne nutná neutralizácia gudrónov mletým vápencom, prípadne nehaseným vápnom pred ich spracovaním v separačnom procese. Pri hľadaní optimálneho strojného zariadenia a technologického postupu na neutralizáciu gudrónov bude výhodné využiť skúsenosti z ČR.

Výhody spracovania gudrónov technológiou **BLOWDEC®** sú zrejmé. Recyklované uhľovodíky zložením a vlastnosťami zodpovedajú ľahkému vykurovaciemu oleju z rafinérie a ich použitie ako paliva nie je obmedzené na špecializované a zriedkavé energetické zariadenie akým je cementárská pec. Tým je ich hodnota vyššia ako hodnota „alternatívneho paliva“, cena je komerčná a celková ekonomika likvidácie starej záťaže je oveľa výhodnejšia.

Podstatnou nákladovou položkou pri spracovaní odpadov v zariadení **BLOWDEC®** je elektrická energia. Pre predpokladané zloženie upraveného odpadu - 10% vody, 30% uhľovodíkov a 60% tuhej – neutralizovanej anorganickej fázy bude jednotková spotreba energie približne 0,35 kWh elektriny na spracovanie 1 kg odpadu. Potreba elektrickej energie na úpravu – neutralizáciu vyťažných gudrónov je cca 30 kWh na tonu upraveného odpadu, t.j. celková spotreba energie bude približne 0,40 kWh elektriny na spracovanie 1 kg upraveného, neutralizovaného odpadu.

Z 1 kg odpadu sa vyprodukuje 0,30 kg vykurovacieho oleja s výhrevnosťou 42 MJ/kg. Vyprodukovaný olej s energetickým obsahom 12,6 MJ z 1 kg odpadu zodpovedá 3,8 kWh disponibilnej energie. Z uvedeného je zrejmé, že celková energetická bilancia je priaznivá a približne 80% energetického obsahu (uhľovodíkov) prítomného v odpade sa získava vo forme vykurovacieho oleja a uhľovodíkového plynu. Inými slovami proces spracovania gudrónov spotrebuje na vlastnú prevádzku (vrátane predúpravy) cca 15-20% celkovej recyklovanej energie.

## **PRINCÍP TECHNICKÉHO RIEŠENIE **BLOWDEC®****

**BLOWDEC®** (**BLOW**ing **DEC**omposition - vírivý rozklad) predstavuje pôvodnú metódu a originálne zariadenie podľa slovenského vynálezu s udeleným patentom č. **SK 279 397**. Na vynález boli udelené patenty aj v zahraničí: USA Patent US 6,165,349, Britský patent GB 233 7265 B, Ruský patent RU 218 1126, Český patent CZ 292 493, Kanadský patent CA 2,283,138. Patent bol udelený aj v Nórsku, Japonsku a Nemecku.

Technológia využívajúca vynález je overená pri recyklácii odpadových látok s vysokým obsahom organických podielov, predovšetkým pri regenerácii odpadových ropných olejov, a pri skvapalňovaní odpadových zmesových plastov. Ďalšou overenou oblasťou uplatnenia vynálezu je spracovanie - extrakcia oleja z uhľovodíkových kalov vznikajúcich pri ťažbe, doprave a spracovaní ropy a pri používaní výrobkov z nej.

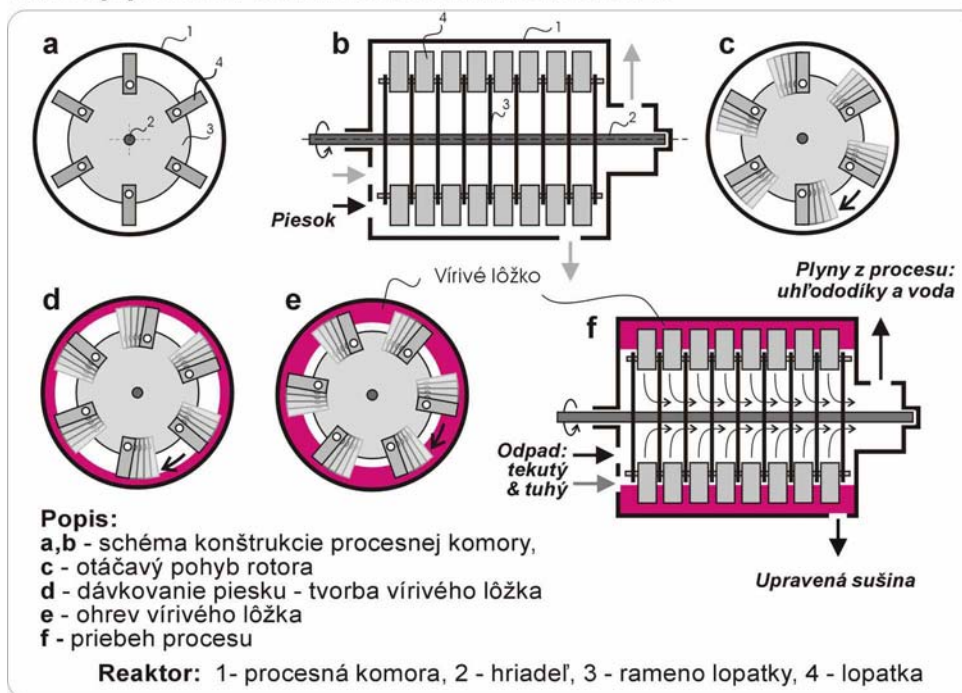
Zásadnou výhodou technológie pri porovnaní s konkurenčnými postupmi recyklácie a zhodnocovania odpadov je ekonomika prevádzky, ktorá je vďaka vysokej energetickej účinnosti a relatívnej jednoduchosti zariadenia zisková aj pri spracovaní menších objemov odpadov.

Základným princípom procesu zhodnotenia odpadov a deštrukcie obtiažnych látok je ich spracovanie v horúcom vírivom lôžku vytvorenom z tuhých častíc, napríklad v horúcom piesku, v špeciálnom zariadení - v reaktore **BLOWDEC®**. Pri spracovaní odpadov s obsahom kvapalných a tuhých uhľovodíkov dochádza súčasne so separáciou kvapalných podielov ku krakovaniu uhľovodíkov na ekonomicky zaujímavý produkt. Chemický reaktor podľa vynálezu predstavuje **principiálne novum** v technickej oblasti chemických reaktorov pre štiepne a separačné procesy.

**Kľúčovým uzlom zariadenia** je špeciálna **procesná komora – reaktor BLOWDEC®**. Svojou konštrukciou pripomína kladivový mlyn. Reaktor pozostáva z plynotesnej valcovej komory a rotora unášajúceho oteruvzdorné (napr. keramické) lopatky. Otáčavý pohyb rotora v procesnej komore zabezpečuje vhodný motor.

Otáčavý pohyb lopatiek rotora v reakčnej komore spôsobuje intenzívne miešanie a vírenie reakčnej zmesi zloženej z tuhej anorganickkej látky (piesok) a organickej zložky (tuhé/kvapalné uhľovodíky). V dôsledku trenia lopatiek rotora o reakčnú zmes a vzniku hydrodynamických síl sa generuje **teplo**. Častice tuhej anorganickkej látky, napríklad piesku, zároveň vytvárajú pri valcovej stene komory **vírivé horúce „lôžko“ s fluidnými vlastnosťami**.

### Princíp procesu a funkcie reaktora BLOWDEC



Zásadnú úlohu zohráva aj značný celkový povrch tuhých častíc s rozlohou niekoľko tisíc metrov štvorcových, ktorý predstavuje vysoko účinnú teplovýmennú plochu.

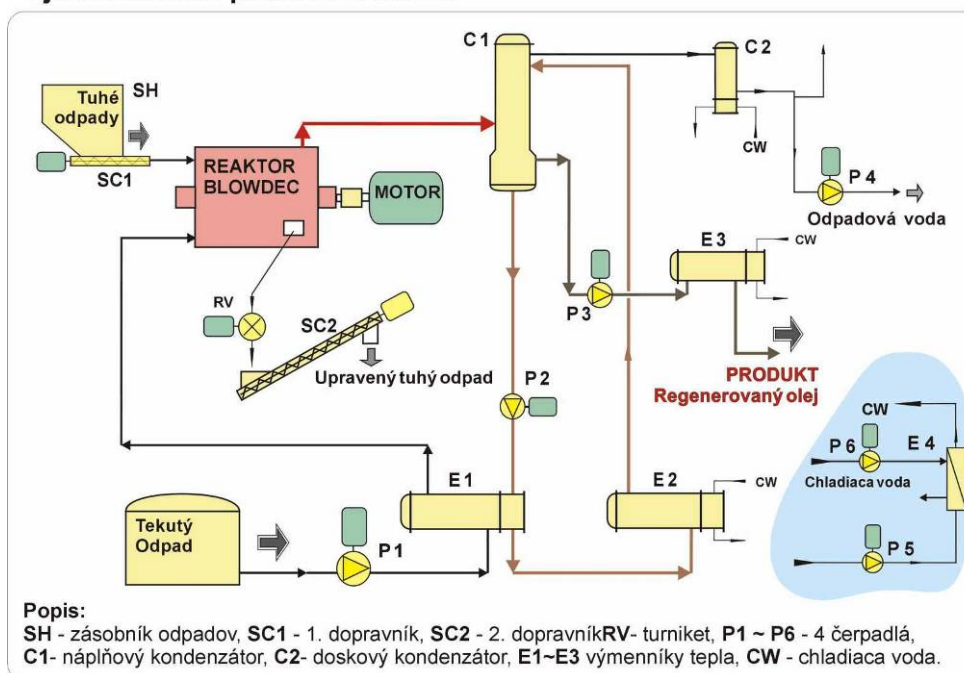
Vo vírivom lôžku prebieha podstatná časť chemických reakcií a fyzikálnych procesov. Najdôležitejšie chemické deje prebiehajúce vo vírivom fluidizovanom pieskovom lôžku sú štiepne reakcie všetkých typov – termálne i katalytické ( $\text{SiO}_2$ ), ako aj ich kombinácie. Primárne reakčné produkty štiepenia väčších molekúl vstupujú do rekombinačných a izomerizačných reakcií. Niektoré plasty podliehajú náhodnej (polyolefíny – HDPE a LDPE, PP), iné nenáhodnej depolymerizácii (polystyrén).

Prevažná časť ťažkých a tuhých uhľovodíkov sa v pieskovom fluidnom lôžku štiepi na ľahšie zložky, tieto sa následne vyparujú a vo forme procesného plynu opúšťajú komoru reaktora. Súčasne sa vyparujú látky s nižšou teplotou varu (voda). Vzhľadom k tomu, že všetky fyzikálne a chemické deje pri ktorých dochádza k transformácii energie a hmoty, prebiehajú súčasne v jedinom pracovnom stupni, dosahuje sa veľmi vysoká energetická účinnosť procesu. V minimálnej závislosti od zloženia organických látok vstupujúcich do procesu **BLOWDEC®** získané uhľovodíky prevažne zodpovedajú zložením kvalitnému energetickému (vykurovaciemu) oleju s nízkym, resp. nulovým obsahom síry (z plastov). Pri procese **BLOWDEC®** dochádza k fyzikálnym a chemickým dejom, ktorých dôsledkom je okrem takmer 100% výťažku uhľovodíkov aj zmena kvality získaného oleja v porovnaní s pôvodnými organickými látkami vstupujúcimi do procesu. Zároveň dochádza k účinnému rozdeleniu látok tvoriacich pôvodný odpadový materiál, pričom sa získava čistý hodnotný olej bez

znečisťujúcich látok, oddelená odpadová voda a tuhá fáza (ak boli prítomné), v ktorej sú pevne zafixované časti anorganických polutantov v mineralizovanej forme. Oxidy dusíka a síry nie sú produkované.

Dôležitou výhodou technológie **BLOWDEC**<sup>®</sup> je jednoduché technologické zariadenie a minimum použitých strojov a aparátov. Samotný chemický proces ako aj fyzikálne spracovanie reakčných produktov riadi priemyselný počítač. Ekonomicky výhodné je prevádzkovanie aj zariadenia s relatívne malou výrobnou kapacitou, t.j. zariadenia s malými nárokmi na investičné zdroje. Túto výhodu umocňuje skutočnosť, že na jednom zariadení je možné spracovávať rozličné druhy odpadov rôzneho zloženia.

### Zjednodušená prúdová schéma



### VYUŽITIE TECHNOLÓGIE **BLOWDEC**<sup>®</sup> NA SPRACOVANIE ODPADOV

Proces a technológiu **BLOWDEC**<sup>®</sup> je možné uplatniť ako výhodnú alternatívu k existujúcim technológiám vo viacerých oblastiach. Pre niektoré oblasti využitia procesu doteraz nie sú vo svete známe ekonomicky akceptované technológie spracovania (gudróny).

**Spracovanie odpadov** s obsahom ropných látok je oblasťou pre ktorú bol proces vyvinutý. Charakteristickou črtou je vysoká flexibilita ku zloženiu vstupného odpadového materiálu. Väčšina odpadov s obsahom uhľovodíkov vznikajúcich pri ťažbe, doprave a spracovaní ropy, ako aj pri používaní ropných produktov je zmes **olej - voda - tuhá látka**. Jednotlivé druhy odpadov sa líšia iba rôznym pomerom jednotlivých zložiek a stabilitou disperzného systému, ktorým odpad často je. Zo širokého spektra takýchto odpadov krajnými príkladmi sú odpadový motorový olej na jednej strane a odvodnený olejový kal z rafinérie na druhej. Oba druhy odpadov je možné úspešne v procese **BLOWDEC**<sup>®</sup> spracovať a zároveň získať olej späť. Keďže v procese dochádza aj ku krakovaniu prítomných uhľovodíkov, ekonomická hodnota získaného oleja je zaujímavá.

Overenou a veľmi perspektívnou oblasťou využitia technológie **BLOWDEC**<sup>®</sup> vo "waste manažmente" je skvapalňovanie odpadových plastov, predovšetkým polyolefínov (PE, PP), polystyrénu (PS) ako aj ďalších rozšírených plastov.

## PREVÁDZKOVÉ SKÚSENOSTI

V roku 2003 naša spoločnosť neďaleko Bratislavy vybudovala a uviedla do testovacej prevádzky výskumno-vývojovú jednotku **BLOWDEC**<sup>®</sup> s 45 kW reaktorom. Tu sa v prvej etape postupne vykonali skúšky s rôznymi druhmi reálnych aj simulovaných odpadových materiálov.



Výskumno-vývojová technologická jednotka BLOWDEC 45kW

Testy ukázali, že všetky uvažované druhy odpadov je možné spracovať za ekonomicky priaznivých podmienok a získať hodnotný, komerčne zaujímavý energetický olej, prípadne uhľovodíkový plyn. Testované boli olejové (ropné) kaly, odpadové minerálne oleje, čisté aj odpadové zmesové plasty, ojazdené pneumatiky, ťažké ropné frakcie a asfalty, ale aj zložité časti elektronického šrotu (plošné dosky tlačných obvodov).

## VÝSLEDKY TESTOV SPRACOVANIA ODPADOV

Testovací program pre viaceré zdroje surovín preukázal, že finálne produkty je možné kvalifikovať ako ľahký vykurovací olej, prípadne palivo pre lodné naftové motory s nízkym obsahom síry. Obsah síry však závisí od jej koncentrácie v pôvodnej surovine.

Pri spracovaní ropných kalov vzniká ako vedľajší produkt veľmi jemne pomletá anorganická tuhá fáza. Týmto produktom je možné s výhodou nahradiť dôležitú zložku pri výrobe cestných asfaltov - tzv. filler, na čo sa v súčasnosti používa napr. jemne mletý vápenec.

### Výsledky spracovania ropného - olejového kalu procesom **BLOWDEC**<sup>®</sup> pri teplote 410°C

Materiál	Surovina Ropný olejový kal /*	Tuhý produkt Oddelená sušina	Kvapalný produkt Recyklovaný olej
Obsah zložky	(hm.%)	(hm.%)	(hm.%)
<b>Uhľovodíky (olej)</b>	<b>18,5</b>	<b>0,08</b>	<b>99,8</b>
<b>Tuhá fáza - anorganika</b>	<b>75</b>	<b>99,9</b>	<b>0,12</b>
<b>Voda</b>	<b>6,5</b>	<b>0,1</b>	<b>0,08</b>

/\* - Ropný kal bol pripravený umelo zmiešaním odpadového minerálneho oleja, piesku a vody.





Mobilná technologická jednotka BLOWDEC 200kW

## VÝHODY PROCESU

Technológia **BLOWDEC**<sup>®</sup> poskytuje významné **výhody a umožňuje:**

- Efektívne, takmer 100% **získavanie uhľovodíkov z odpadov** s obsahom ropných látok ako sú rafinérské kaly a sedimenty, kal z ťažby a dopravy ropy, odpadové minerálne oleje
- Ekonomickú premenu - **konverziu** separovaných aj zmesových **odpadových plastov na kvapalné uhľovodíky** – vykurovacie oleje
- **Flexibilitu k zloženiu odpadu**, účinné zhodnotenie odpadov nezávisle od úrovne kontaminácie, resp. zloženia vstupného prúdu
- **Nízkú mernú spotrebu energie**, resp. vysokú energetickú účinnosť v porovnaní s inými technológiami
- **Ekologickú prevádzku** bez tvorby nebezpečných odpadov a plyných emisií – oxidov síry dusíka vďaka tomu, že proces prebieha bez prítomnosti vzduchu
- **Kompaktnú mobilnú jednotku** s relatívne jednoduchým technologickým zariadením a s nízkymi nárokmi na priestor, pracujúcu s nízkymi prevádzkovými tlakmi.

Bratislava, Apríl 2010



## **Prílohy**

Obrázky technologického zariadenia **BLOWDEC**® BD 200kW

Ocenenia

Skúsenosti z likvidácie skládok ropných odpadov v ČR