



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC Egyetemváros



Szintézisgázok és szintézisgáz-földgáz keverékek tüzeléstechnikai vizsgálata

**Examination of combustion parameters of syngas
and syngas-natural gas mixture**

Készítette:

Mátyus Péter

Konzulens:

Dr. Póliska Csaba

Dr. Woperáné dr. Serédi Ágnes

Energia- és Minőségügyi Intézet

Tüzeléstani és Hőenergia Intézeti Tanszék

2011. november

TARTALOM

1	BEVEZETÉS.....	3
2	A SZINTÉZISGÁZOK ELŐÁLLÍTÁSI TECHNOLÓGIÁI ÉS JELLEMZŐIK.....	4
2.1	SZINTÉZISGÁZOK	4
2.2	A SZINTÉZISGÁZOK ELŐÁLLÍTÁSI FOLYAMATAI	6
2.2.1	Szintetikus gáz előállítása gőz átalakítással	6
2.2.2	Szintetikus gáz előállítása részleges oxidációval.....	7
2.2.3	Hőbontás, pirolízis, elgázosítás	8
2.3	A SZINTÉZISGÁZ FŐBB KOMPONENSEINEK KINYERÉSE ÉS FELHASZNÁLÁSA	18
2.3.1	Fischer-Tropsch eljárás.....	18
2.3.2	Szén-monoxid kinyerése és felhasználása.....	19
2.3.3	Hidrogén kinyerése	20
3	A VIZSGÁLT SZINTÉZISGÁZOK JELLEMZŐI	21
3.1	PGM (PLASMA-GASIFICATION-MELTING) TECHNOLÓGIÁVAL ELŐÁLLÍTOTT SZINTÉZISGÁZ.....	21
3.2	SZENNYVÍZISZAPBÓL MIKROHULLÁMÚ PIROLÍZISSEL ELŐÁLLÍTOTT SZINTÉZISGÁZ	22
3.3	SZINTÉZISGÁZ ELŐÁLLÍTÁSA BIOMASSZÁBÓL	23
4	A VIZSGÁLT GÁZOK ÉGÉSELMÉLETI PARAMÉTEREINEK MEGHATÁROZÁSA	24
4.1	DEFINÍCIÓK, A SZÁMÍTÁS MENETE.....	24
4.2	FÖLDGÁZ-SZINTÉZISGÁZ KEVERÉKÉRE VONATKOZÓ SZÁMÍTÁSOK EREDMÉNYEI.....	27
5	ÖSSZEFOGLALÁS	33
6	IRODALOMJEGYZÉK.....	34

1 BEVEZETÉS

A növekvő energiaigény és energiaárak új alternatív energiaforrások felfedezését sürgetik, valamint a megújuló energiaforrások szerepét növelik. Ilyen megoldás lehet a szintézis gáz, amely alapanyagként szolgálhat más energiaforrások előállításához, de önmagában is alkalmazható. Az előállításához szükséges alapanyagok igen széles körben megtalálhatóak, mivel szénből, biomasszából és különböző hulladék anyagokból is lehetséges szintézis gázt létrehozni.

A szintézis gáz gyártásának egyik fő célja, hogy gépjárművek meghajtásához és elektromos áram előállításához alkalmas gázt állítsanak elő. A különböző technológia eljárások során keletkező szintézisgázok azonban arra is alkalmasak, hogy földgázzal keverve egyes technológiai folyamatok hőigényét is biztosítsák. Dolgozatom ezzel a területtel foglalkozik.

A hulladék energiává való átalakítása jó példája a környezetbarát megoldásnak. Természetesen az elgázosítás során jelentkezik egy bizonyos mennyiségű károsanyag kibocsátás, azonban ezeket a technológia megfelelő kialakításával össze lehet gyűjteni.

Mivel társadalmunk legfontosabb energiahordozói a fosszilis energiahordozók, és a különböző iparágak és az energiatermelés is erre alapult, számolnunk kell azzal, hogy ezek az energiahordozók egyszer elfogynak. Így még jelentősebbé válik a szintézisgáz szerepe a fejlődésben, a környezetvédelemben, mivel segítségével csökkenthető a hulladékképződés, az üveg-házhatású gázok mennyisége és a fosszilis energiahordozók felhasználása is [1].

2 A SZINTÉZISGÁZOK ELŐÁLLÍTÁSI TECHNOLOGIÁI ÉS JELLEMZŐIK

A következő összefoglalóban részletesen bemutatom és jellemzem a különböző szintézisgázokat. Sorra veszem az előállítási technológiákat, azok főbb jellemzőit és a keletkező gázok legfontosabb tulajdonságaira, összetételére is kitérek.

2.1 SZINTÉZISGÁZOK

A termokémiai átalakítási folyamatok során célunk, hogy pl. a biomasszát folyadék vagy gáz halmazállapotú terméké alakítsuk át. A résztermékek, mint amilyen a szintézisgáz vagy a bioolaj egyedi eljárásokon mennek keresztül, hogy a gázolajhoz, benzinhoz vagy más motorhajtó anyagokhoz hasonló bioüzemanyagot kapjunk.

A termokémiai folyamatok sok különböző összetett bioüzemanyag előállítását teszik lehetővé, mint például:

- etanol: cellulózból, hemicellulózból, vagy ligninből;
- hosszú szénláncú alkoholok (butanol): biomasszából;
- összetett szénhidrogén tartalmú üzemanyagok: cellulóz tartalmú biomasszákból (gázolaj és benzin közvetlen helyettesítői).

A termokémiai folyamatok lehetővé teszik a biomasszák még szélesebb körű felhasználását. A két leggyakoribb termokémiai eljárás az elgázosítás és a pirolízis.

Az elgázosítás során hőt és bizonyos mennyiségű oxigént használunk fel arra, hogy pl. a biomasszát szintézis gázzá alakítsuk. Az elgázosítás fő akadályai, megoldandó problémái:

- a reaktor megbízható üzemeltetése,
- a folyékony üzemanyagok előállításához szükséges katalizátorok fejlesztése,
- a gáz tisztítási technológiák finomítása.

A pirolízis során a biomasszát levegőtől elzárva hevítik és így állítanak elő bioolajt. Ebben a folyamatban nagy jelentősége van a következőknek:

- nagyon fontos a tisztítás és a stabilizálás, hogy a folyamat végén megfelelő minőségű benzint, gázolajt vagy más motorhajtó anyagot kaphassunk,
- elsődleges cél a kinyerési arány növelése,
- fontos az üzemanyaggyártáshoz szükséges katalizátorok fejlesztése [2].

Mindezeket a 2.1. táblázat foglalja össze.

2.1. táblázat. Példák a termokémiai úton történő bioüzemanyag gyártásra [2]

Átalakítás lépései	Alapanyag	Jelenlegi állapot	Termék
biomassza szintézis gázzá való elgázosítá- kevert alkoholokká építés, tisztá etanollá desztillálás,	mezőgazdasági hulladékok és fás szárú termékek	kereskedelmi méretű előállítás	benzines motorokban használható vagy benzinnel kevert etanol
biomassza szintézis gázzá való elgázosítá- katalitikus átalakítás szénhidrogénné, tisztá gázolajjá finomítás,	fa, mezőgazdasági hulladékok	bemutató jellegű előállítás	Fischer-Tropsch folyadékok (szintetikus szénhidrogének) dízelekhez
biomassza pirolízise bioolajjá, bioolaj stabilizációja, benzinné/gázolajjá fejlesztés	fa, mezőgazdasági hulladékok	kutatás és korai demonstráció	megújuló gázolaj és benzin

A szintézis gáz általánosan elterjedt fogalom olyan gázkeverékek elnevezésére, amelyek egy jellemző szintézis összes, vagy néhány reakciókomponensét tartalmazzák. Ilyen értelemben szintézisgáz a N_2 - H_2 elegy az ammóniaszintézis esetében, vagy a metanol gyártás alapjául szolgáló CO - H_2 gázkeverék. Szűkebb értelemben szintézisgásznak nevezik a különböző arányban, túlnyomórészt szén-monoxidot és hidrogént tartalmazó gázelegyet.

Alternatív elnevezések a CO - H_2 gázelegyre:

- Eredet szerint:
 - „vízgáz”: ($CO+H_2$) vízgőz és szén redukciójából,
 - „bontási gáz” (Spaltgas: $CO+3H_2$) CH_4 vízgőzös bontásából.
- Felhasználás szerint:
 - „metanol–szintézisgáz” ($CO+2H_2$): CH_3OH előállítására,
 - „oxogáz” ($CO+H_2$): aldehidek szintézise

Legfontosabb kiindulási anyagok szintézisgáz előállítására:

- barnaszén,
- kőszén,

- földgáz és a kőolajat kísérő egyéb gázok,
- kőolajfrakciók,
- biomassza,
- hulladék.

Szintézisgáz előállítására a magas hidrogéntartalom miatt a földgáz és a könnyű kőolajfrakciók a legalkalmasabbak, azonban az olajválságot követően megindult a szénelgázosítás reneszánsza, mely napjainkban a különböző eredetű biomasszák és hulladékok felhasználásával egészült ki.

2.2 A SZINTÉZISGÁZOK ELŐÁLLÍTÁSI FOLYAMATAI

Szintézisgázt sokféle célra, sokféle kiindulási anyagból és sokféle eljárással állítanak elő. Az alapvető jelentőségű ammónia- és metanol-szintézisen kívül jelentős mennyiségű szintézisgázt használ fel a hidrogéngyártás, Fischer-Tropsch szintézisek és más vegyipari szintézisek, mint például az oxoszintézis vagy az ecetsavgyártás. A szintézisgáz összetétele függ a kiindulási anyagtól, a technológiától és az üzemelési paraméterektől.

Szintézisgázt bármilyen széntartalmú anyagból elő lehet állítani. Magyarországon lehetséges például az olcsó és nagy mennyiségben rendelkezésre álló szén-dioxid-tartalmú hazai földgáz hasznosítása [3].

A földgáz (szénhidrogén) alapú szintézisgázt előállító technológiáknak két fő típusa van: a vízgőzös reformálás és az autoterm reformálás. A vízgőzös reformálás erősen endoterm, a reakciót csököteges reaktorban hajtják végre magas hőmérsékleten, külső hőközléssel. Ez problémákat vet fel a szerkezeti anyagok oldaláról.

Az autoterm reformálásnál széntartalmú anyaggal és vízgőzzel együtt oxigént is bevisznek a reaktorba és a reakcióhőt a nyersanyag (általában metán) egy részének katalitikus oxidációja biztosítja. Ennek az eljárásnak hátránya, hogy a szelektív oxidációhoz szükséges oxigén előállítása költséges, a széntartalmú anyag és az oxigén együttes jelenléte pedig biztonságtechnikai szempontból problémás.

A következőkben sorra veszem azon fontosabb technológiákat, melyek segítségével lehetséges szintézisgáz előállítása

2.2.1 SZINTETIKUS GÁZ ELŐÁLLÍTÁSA GŐZ ÁTALAKÍTÁSSAL

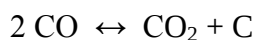
A vízgőzös reformálás lejátszódó reakciói maga a vízgőzös reformálás [3]:



de lejátszódik a szén-monoxid konverziós reakció is:



valamint a Boudouard-egyensúllyal is számolni kell:

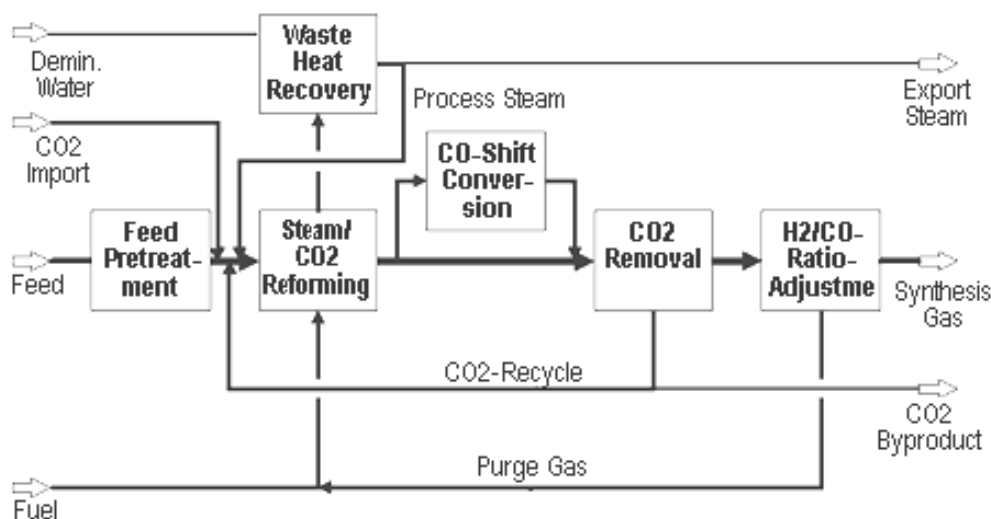


$$\Delta H_{300\text{K}} = -172,6 \text{ kJ/mol}$$

A Boudouard-reakció 700 °C felett válik jelentőssé, és az itt termelődő szén károsan befolyásolná a katalizátor aktivitását és a reaktor szerkezeti anyagát, ezért nagy vízgőzfelesleggel dolgoznak és rövid tartózkodási időt választanak.

A vízgőzös reformáláshoz használt katalizátorok rendkívül érzékenyek a kénre, már 0,5 ppm feletti kénszennyezés gyorsan tönkretetheti őket. Ezért a reformálás előtt mindig szükség van egy vagy több tisztítási műveletre. Amennyiben a nyersanyag kéntartalma nagyobb forráspon-tú vegyületekből, például merkaptánokból tevődik össze, regenerálható aktív-szén-tölteten hajtanak végre szakaszos adszorpciós tisztítást. Hidrogén-szulfid esetében cink-oxid-tölteten, cink-szulfid formájában távolítják el a ként. Esetenként (pl. COS eltávolítására) hidrogénezés is szükségessé válhat. Ilyenkor a hidrogént a metanol-szintézis lefűjt gázából veszik, és a hidrogén-szulfidot a már említett módon, cink-szulfid formájában távolítják el (2.1. ábra) [3].

A nyersanyagként szolgáló földgázt, LPG-t és katalitikus gőzátalakítással nyers szintetikus gázzá alakítják ami H₂-t és CO-t tartalmaz. Ezt később további feldolgozásra kerül az elkép-zelt végterméktől függően. Amennyiben a cél tiszta hidrogén a folyamatnak tartalmaznia kell olyan állomásokat ahol a CO-t katalitikus úton átalakítják és egy PSA egységet ahol minden szennyeződést egy lépcsőben eltávolíthatunk.

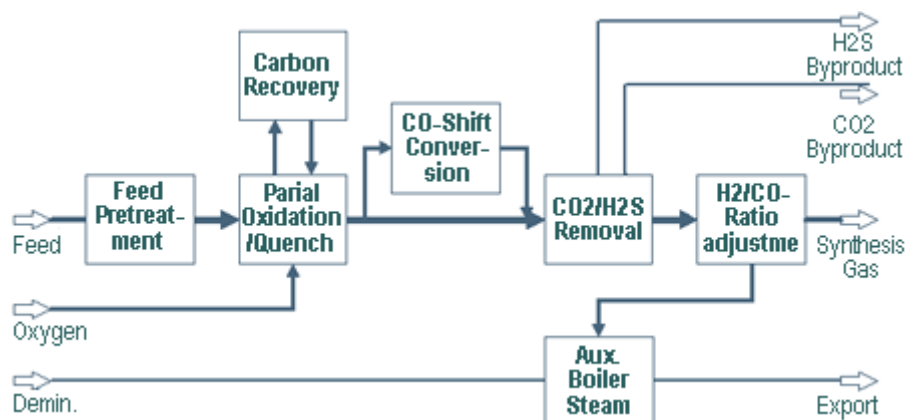


2.1. ábra. Szintetikus gáz előállítása gőz átalakítással

2.2.2 SZINTETIKUS GÁZ ELŐÁLLÍTÁSA RÉSZLEGES OXIDÁCIÓVAL

Az eljárás lényege, hogy különböző alapanyagokat (pl. nehéz olajokat, aszfaltos anyagokat) a szénhez hasonlóan részlegesen elégetjük oxigén jelenlétében katalizátortmentes részleges oxidációs eljárással. Az eljárás során kapott nyers gázt később továbbalakítjuk eladható termékekké. A lejátszódó folyamatok (2.2. ábra) a következők:

- CO átalakítása,
- savanyú gázok eltávolítása különböző mosókon keresztül,
- H₂ és CO membrános szétválasztása.



2.2. ábra. Szintetikus gáz előállítása részleges oxidációval

A hidrogén és a szénmonoxid tisztítására szolgáló telepeken kémiai és fizikai mosási folyamatokat is alkalmaznak. [4]

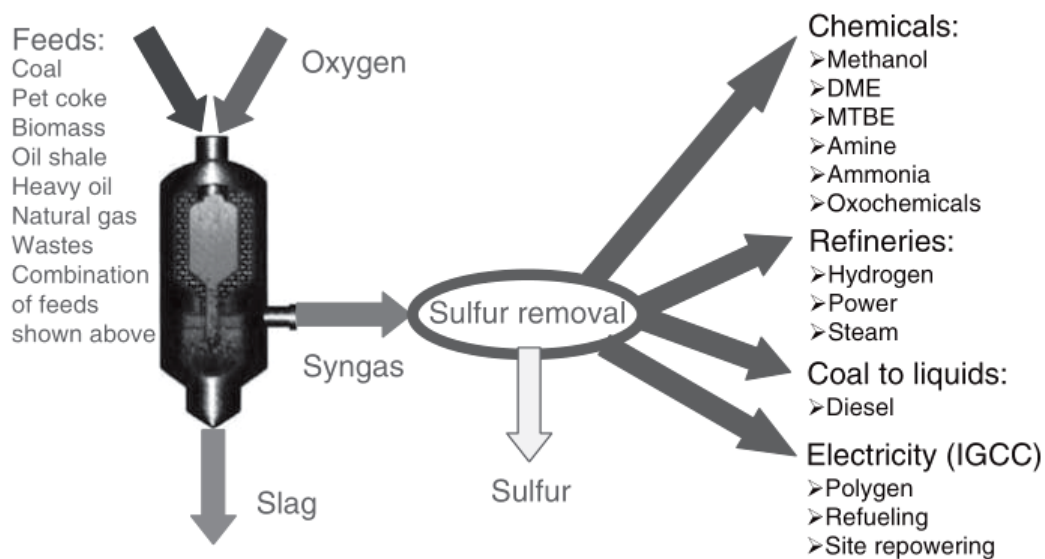
Kétféle részleges oxidációt különböztetünk meg:

- TPOX: a reakciók függenek a levegő és a tüzelőanyag arányától és 1200 °C-os vagy magasabb hőmérsékleten játszódnak le;
- CPOX: a reakció során a katalizátor használata csökkenti a szükséges hőmérsékletet 800 °C-900 °C-ra.

A reformáló technikák a tüzelőanyag kén tartalmától függenek. CPOX technológiát 50 ppm alatti kéntartalom mellett használhatjuk. Magasabb kéntartalomnál a kén megmérgezhetheti a katalizátort, ezért ilyen tüzelőanyagoknál a TPOX eljárást alkalmazzuk. Bár a jelenlegi kutatások szerint a CPOX eljárást 400 ppm-ig alkalmazhatjuk. [12]

2.2.3 HŐBONTÁS, PIROLÍZIS, ELGÁZOSÍTÁS

Hőbontás alatt a különböző szerves anyagú hulladék kémiai lebontását értjük, mely megfelelően kialakított reaktorban, hő hatására, oxigénszegény vagy oxigénmentes közegben – esetleg inert gáz (pl. nitrogén) bevezetés közben történik [8].



2.3. ábra. Az elgázosítás alkalmazási lehetőségei

Az elgázosítás olyan exoterm folyamat, amely egy magas karbon tartalmú tüzelőanyag és óvatosan szabályozott korlátolt mennyiségű oxidáló anyag között játszódik le, és a végén hasznos összetevőket tartalmazó gáz keveréket kapunk, melyet felhasználhatunk további termékek gyártására. Az elgázosítás alkalmazási lehetőségeit a 2.3. ábra mutatja be.

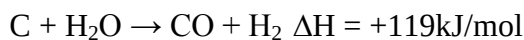
C tartalmú tüzelőanyag + O → H + CO + (H₂O CO₂)

Reakciók:

- Parciális oxidáció:



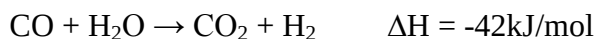
- A vízgőz és a szén heterogén fázis' reakciója:



- Boudouard - reakció:



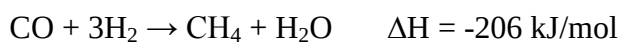
- Homogén vízgázreakció (CO konverzió):



- Hidrogező elgázosítás:



- Metanalízis:



A folyamat nagy hőbefektetést és magas hőmérsékletet igényel:

- a vízgáz képződés erősen endoterm és nagy a folyamat aktiválási energiája,
- az ipari méretű előállításnál nagy reakciósebességre van szükség.

Fontos tényezők, melyekre figyelni kell az ipari kivitelezésnél:

- a szén fizikai és kémiai jellemzői,
- a hő szükséglet alloterm vagy autoterm biztosítása,
- reaktortípus,
- elgázosító közeg,
- az elgázosítás körülményei.

Többféle elgázosító eljárás alakult ki, melyek jellemzői általánosságban az alábbiakban foglalhatóak össze. Az ipari elgázosító eljárások előnyei:

- rugalmas nyersanyagellátás,
- többféle termék,
- közel zéró károsanyag kibocsátás,
- magas hatásfok,
- energia biztonság.

Az ipari elgázosító eljárások hátrányai:

- összetett többlépcsős folyamatok,
- felfelé irányuló nyersanyag feldolgozás,
- további tisztítás, finomítás szükséges,
- magas kezdeti beruházások [10].

A hőbontás során a szerves hulladékból az alábbi „termékek” keletkeznek:

- pirolízis gáz,
- folyékony termék (olaj, kátrány, szerves savakat tartalmazó bomlási víz),
- szilárd végtermék (piroliziskoksz).

A hőbontás alaptípusai az eljárás hőmérsékletviszonyai alapján a következők:

- kis- és középhőmérsékletű eljárások (450-600 °C),
- nagyhőmérsékletű eljárások (800-1100 °C),
- nagyhőmérsékletű salakolvasztások eljárások (>1200 °C).

A keletkező termékek összetétele, aránya és mennyisége a kezelt hulladék összetételétől, a reaktor üzemi viszonyaitól és szerkezeti megoldásától függ. A végtermék elsősorban energia-hordozóként (fűtőgáz, tüzelőolaj, koksz), ritkábban vegyipari másodnyersanyagként (pl. a gázterméket szintézisgázzá konvertálva metanol előállításához) és esetenként egyéb célokra

(talajjavítás szilárd, szénben dús maradékkal; fakonzerválás vizes maradékkal; granulált szilakolvadék építőipari adalékanyagként stb.) hasznosítható.

A hőbontás során döntőek a kémiai átalakulás reakció feltételei. Ide tartoznak elsősorban a hőmérséklet, a felfűtési idő és a reakcióidő, továbbá a szemcse-, ill. darabnagyság és az átkeveredés mértéke, hatékonysága. A végtermék összetételének és részarányának alapvető meghatározója a hőmérséklet. A hőátadástól függ a felfűtési sebesség, amely szintén hat a termékek összetételére. Az alkalmazott hőmérséklet tartomány általában 450–550 °C, azonban egyes eljárások ennél nagyobb hőmérsékleten is üzemelnek.

A reaktorok a fűtési mód szerint két csoportra oszthatóak:

- közvetett (reaktorfalon keresztül, ill. cirkulációs közeg segítségével).
- közvetlen.

A közvetlen fűtésű reaktorokban a pirolízis és a hőenergiát szolgáltató parciális égés közös térben megy végbe. A reaktorfalon keresztüli hőközlés egyrészt rossz hatásfokú, másrészt az ilyen reaktorok érzékenyek a tűzálló falazat minőségére, viszont egyszerű üzemeltetésűek és jól szabályozhatók. A cirkulációs közegű hőátadás jó hatásfokú, de bonyolultabb az üzemeltetése.

A legjobb hőátadási viszonyok a közvetlen fűtési módszerrel érhetők el, viszont ilyenkor megnő a gáztermékek szén-dioxid-, víz- és nitrogén-oxid tartalma és körülményesebb a folyamatszabályozás is.

A reaktorban feldolgozott anyag és a pirolízisgázok egymáshoz viszonyított áramlási iránya szerint megkülönböztetünk egyen-, ellen- és keresztáramú eljárásokat. Az áramlási irány lényeges a gáztisztítás bonyolultsága szempontjából.

A hulladék hőbontására négyféle reaktortípus használatos:

- vertikális vagy aknás reaktorok,
- horizontális fix reaktorok,
- forgódobos reaktorok,
- fluidizációs reaktorok.

A szilárd maradékok a vízfürdős leválasztást követően különbözőképpen dolgozhatók fel (pl. szervesetlen maradékok elkülönítése után aktív szén előállítás, közvetlen elégetése).

A gáz-és gőzállapotú termékek leválasztására és tisztítására a legkülönbözőbb gáztisztítási és gáz-gőz szétválasztási módszereket és kombinációikat (pl. ciklonokat, elektrofiltereket, gázmosókat, utóégető kamrákat, krakkoló reaktorokat) alkalmazzák. A hőbontás legnagyobb előnye, hogy termékei értékesíthető alifás és aromás szénhidrogének, továbbá légszennyező hatása jelentősen kisebb, mint a hulladékégetésé. Hátránya a fokozott anyag-előkészítési igény, valamint az, hogy főként a kisebb hőmérsékletű eljárásokban a gáztisztítás összetettebb és komplikáltabb és az ennek során keletkező, többnyire erősen szennyezett mosóvizet is komp-

lex módon tisztítani kell, továbbá, hogy az égetéshez képest nagyobb a lehetősége a nehezen bomló, nem tökéletes égéstermékek képződésének.

A hőbontási eljárások fejlesztése folyamatban van. A költségek az égetéshez hasonlóak, esetenként az üzemeltetési költségek a végtermékek kedvező értékesítése következtében fedezhetők is.

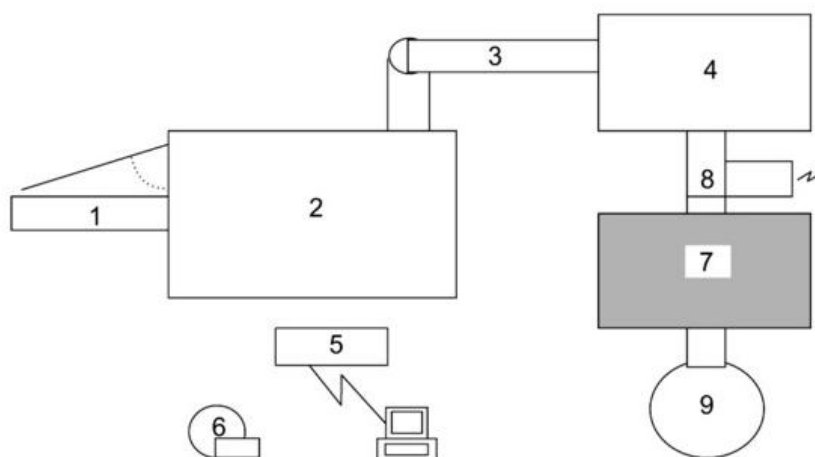
A gyakorlatban azok az eljárások terjedtek el, először amelyeket viszonylag homogén ipari hulladékok (pl. műanyag-és gumihulladék, savgyanta stb.) kezelésére fejlesztettek ki.

A települési és az egészségügyi veszélyes hulladékkezelésben az „áttörést” a reduktív és oxidatív eljárás soros összekapcsolása, és a pirolízis menetét (oxigénadagolást) befolyásoló folyamatirányítási rendszerek kifejlesztése és alkalmazása jelentette napjainkra.

A szabályozott termikus oxidáción alapuló pirolízis technológia lényege, hogy

- az első kamrában oxigénmentes körülmények között a szilárd hulladékot alkotó szénvegyületek gázfázisúvá alakulnak át,
- a második kamrában (az ún. utóégetőben) a gáz levegővel turbulens áramlással keveredik, ez által magasabb hőmérséklet elérve, biztosítjuk a lehetséges veszélyes anyagok teljes ártalmatlanítását,
- a termikus folyamat különböző paramétereit betápláljuk egy számítógépes folyamatirányítóba, mely képes az ártalmatlanítás korrekcióját adott időközön belül megoldani.

A fenti elvet a gyakorlatban megvalósító ECO-WASTE rendszer felépítését az alábbi ábra (2.4. ábra) szemlélteti. A jelenlegi adatok alapján 1 t háztartási hulladék pirolízise során 100–120 kWh energia visszanyerésével lehet számolni.



2.4. ábra. Az ECO-WASTE SOLUTION pirolízisrendszer elvi technológiája

1. hulladékadagoló; 2. biológiai kamra; 3. gázvezető összekötő; 4. utóégető kamra; 5. automatikus szabályozó rendszer; 6. ipari vákuum rendszer; 7. füstgáztisztító; 8. energia visszanyerő; 9. kémény

A pirolízis-technika előzőkben ismertetett előnye, a tökéletesebb lebontás és a füstgáztisztító hatékony működése következtében ma már a berendezések a legszigorúbb EPA, EU illetve hazai levegőtisztaság-védelmi előírásoknak is megfelelnek.

Az eljárás végterméke a salak, hamu már nem tartalmaz toxikus kioldható anyagokat, így külföldön ez az anyag minden megkötöttség nélkül lerakható (akár települési hulladékkal együtt). Hazai alkalmazás esetén minősítő vizsgálatok szükségesek, de III. osztályú minősítés esetén pl. takaróföldként szintén elhelyezhető.

Összességében az ECO-WASTE szabályozott termikus oxidáció (pirolízis) anyagmérlege kedvezőnek mondható,

- rendkívül lecsökkentve a továbbkezelendő anyagmennyiséget,
- a környezetvédelmi határértékek betartása és
- energiahasznosítás mellett.

Az ismertetett elven működő pirolízis berendezések ma már elterjedten alkalmazottak külföldön kistérségi, helyi települési és egészségügyi hulladékkezelési feladatok megoldására.

A technológia környezetvédelmi előnyei mellett a továbbiak is jelentkeznek:

- az egyes berendezések modul rendszerben összekapcsolhatók, tág kapacitástartomány elérése mellett,
- a technológia szakaszosságából jelentkező hátrány több kamra párhuzamos – soros működésével kiküszöbölhető,
- a berendezések alkalmazása lehetővé teszi a komplex hulladékgazdálkodást, előzetes válogatás csatlakoztatásával

A hőbontási eljárások különleges típusát képviselik az elgázosítási módszerek, melyeknél a szerves anyagok hőbontása min. 850–950 °C hőmérsékleten (max. 1600–1700 °C hőmérsékletig), segédanyagok – levegő, oxigén, vízgőz – segítségével megy végbe, a lehető legnagyobb gázkihozatal érdekében. Az elgázosításhoz szükséges energiát a szerves anyagok parciális égetése biztosítja. A gáztermék döntően hidrogént és szén-monoxidot tartalmaz, fűtőértéke jelentősen az alacsony hőmérsékletű pirolízisgáz fűtőértéke alatt marad (levegővel történő elgázosításkor átlagosan 5000 kJ/m³, oxigénnel történő elgázosításkor átlagosan 10000 kJ/m³).

Az alkalmazott elgázosító reaktorok szilárd ágyas, fluid ágyas és áramlásos rendszerűek. A gáztisztításra a pirolízises módszereknél említett komplex tisztítási eljárások alkalmazottak. A gáztermék energetikai hasznosításra kerül, amennyiben szintézisgázkénti felhasználásra van mód, akkor az elgázosító segédanyagként oxigént kell alkalmazni és nyomás alatti üzemelés szükséges (pl. metanol előállításnál). Ez azonban csak a vegyipari vagy petrokémiai üzemekben gazdaságos.

Az elgázosítási eljárások intenzív fejlesztése az elmúlt évtized során felgyorsult, az alábbi előnyök miatt:

- kisebb, tisztítandó gázmennyiségek,

- a nagymolekulájú szénhidrogének, főként az ártalmatlan klórtartalmú vegyületek nagy-hőmérsékletű lebontása a dioxinok és furánok redukáló atmoszférával gátolt képződésével,
- üvegszerű salakgranulátum előállításával (nehézfémek megkötésével) a szilárd maradékok másodlagos környezetszennyező hatásának minimalizálása, könnyebben hasznosítható végtermék kinyerése (hasonlóan a salak-olvasztásos égetéshez),
- tiszta gáztermék előállítása, amely sokoldalúan (energianyerés, szintézisgáz) hasznosítható.

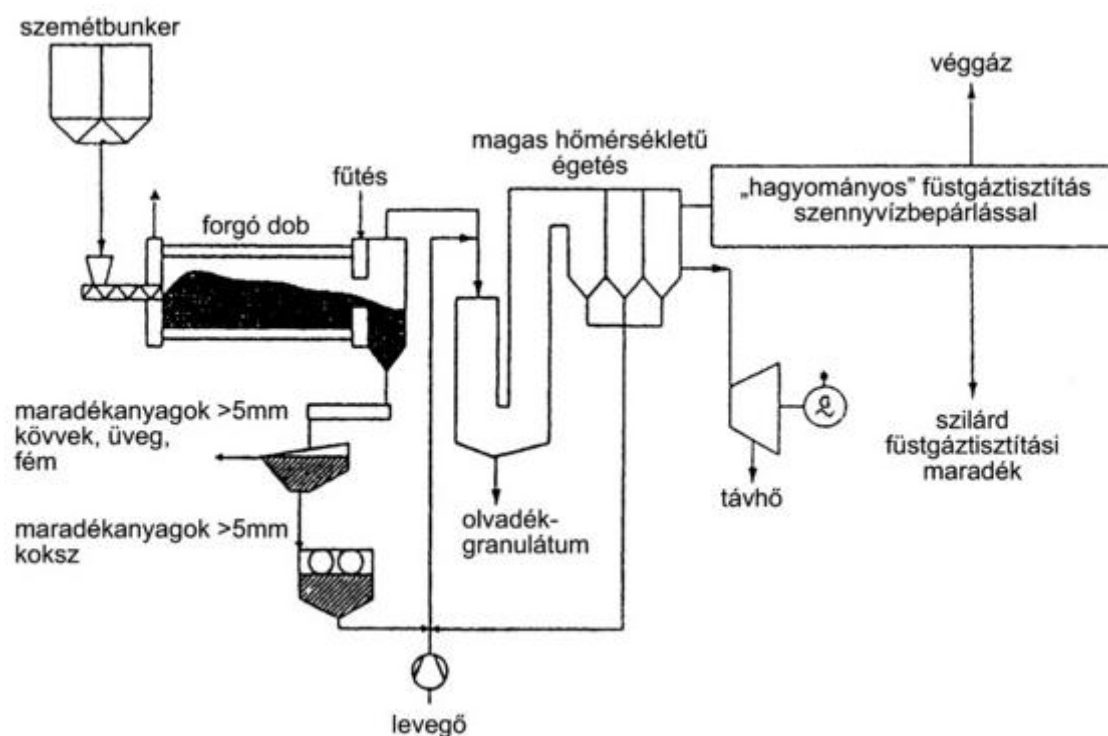
A továbbiakban az üzemi megvalósítás alatt álló technológiák rövid ismertetése következik. Ezeknél természetesen sokkal több kísérleti/fejlesztés alatt álló megoldás is létezik.

Az eljárások gyakorlatilag többfokozatú termikus hulladékkezelést valósítanak meg, így biztosítani tudják az egyes részfolyamatok jobb szabályozhatóságát és az előzetes és köztes válogatással az inert anyagok mennyiségének csökkentését. A Siemens-eljárásoknál a gázfázis tökéletes kiégetése a berendezésben megy végbe, míg a másik kettő olyan gázt állít elő, amely a tulajdonképpeni hulladékkezelő berendezésen kívül is elégethető.

A röviden ismertetett legújabb elgázosítási eljárások az égetés és a hőbontás előnyeit kombinálva, a másodlagos környezetszennyező hatásokat minimalizálva, a korszerű hulladékegetőkhöz hasonló beruházási és üzemeltetési költségekkel a jövő alternatív eljárásainak tekinthetők a szilárd hulladékok termikus kezelésében a már kiforrott égetéses technológiával szemben [11].

2.2.3.1 SIEMENS-ELJÁRÁS

A Siemens által kifejlesztett Schwel-Brenn-eljárás (2.5. ábra) a pirolízis és az azt követő nagyhőmérsékletű égetés kombinációja. A 150–200 mm-re aprított szilárd települési és ipari hulladékot közvetett fűtésű forgó dombkemencében 450–500 °C hőmérsékleten pirolizálják, majd az így előállított pirolízisgázokat további kezelés nélkül közvetlenül a nagyhőmérsékletű – kb. 1300 °C -on dolgozó – égetőkamrába vezetik. A szilárd pirolízismaradékot rostálják, a fémeket leválasztják. A tapasztalat szerint az 5 mm-nél kisebb részek gyakorlatilag az egész izzítási kokszt tartalmazzák. Ezt megőrlik és szintén a nagyhőmérsékletű égetőkamrába vezetik. Itt égetik el a véggáztisztításból származó szálló port és elhasznált adszorbenst is.

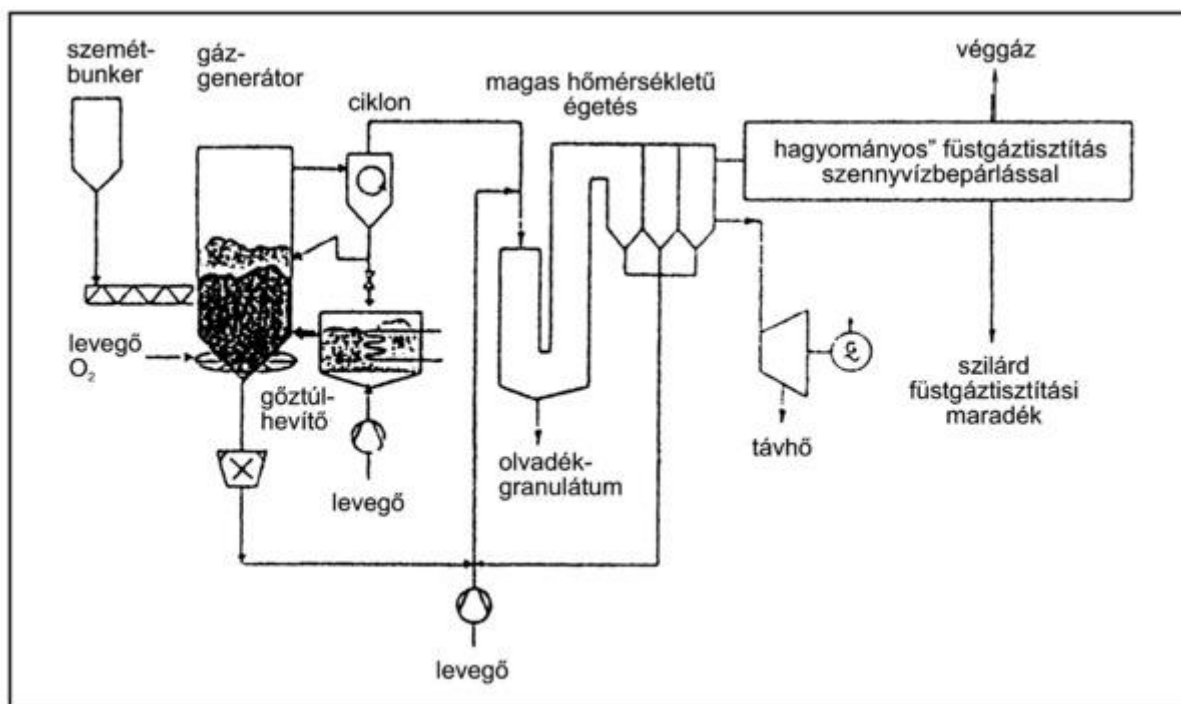


2.5. ábra. A Siemens-eljárás egyszerűsített sémája

A hőhasznosítást követően (gőz-, ill. áramtermelés) a füstgázt a hulladékégetőkhöz hasonló komplex rendszerben tisztítják. A salakolvadékot vízfürdős hűtést követően tárolják ki. Nagy előnye a hagyományos égetéssel szemben, hogy a gáz és a finomra őrölt pirolíziskoks elégetése az égetőkamrában alacsony (20–30%) légfelesleggel történik.

2.2.3.2 A LURGI-ELJÁRÁS

A Lurgi eljárás (WIKONEX) az előzőtől főként az előző, termikus feltáró egységben különbözik (2.6. ábra), ahol cirkuláló fluidágyas kemencét alkalmaznak. A pirolízishez szükséges energiát a gáz és a pirolíziskoks részleges elégetésével biztosítják, a fluidágy tehát önálló elgázosítóként működik. A keringtetett fluidizáló közeget olyan fűtőágy felett vezetik, amelyben a hőhasznosító kazánban előállított gőzt túlhevítik (hatásfoknövelés). A fűtőágyat az égetési levegővel fluidizálják és így az égetés véggáza nem okoz klórkorróziót. A gáz-és szilárd szén kiégetése, valamint a véggáz tisztítása az előző eljáráshoz hasonló.

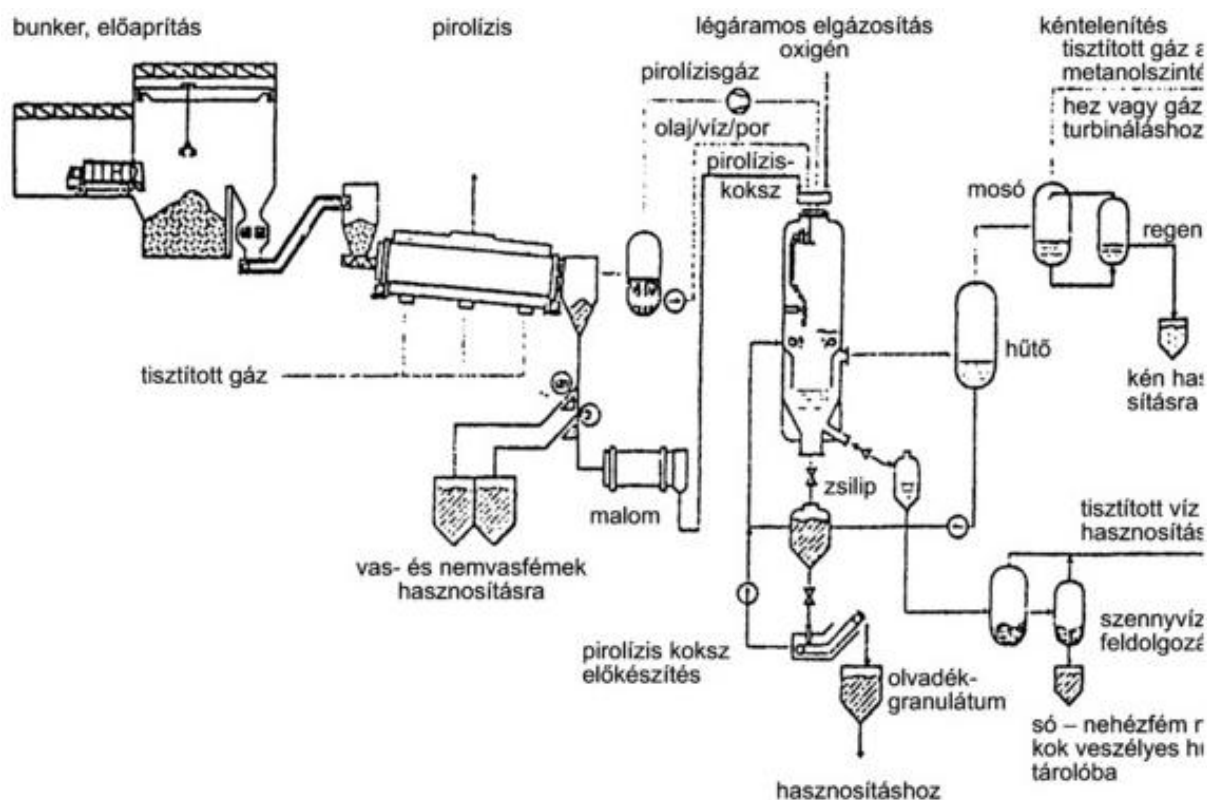


2.6. ábra. A Lurgi-eljárás egyszerűsített sémája

2.2.3.3 NOELL-ELJÁRÁS

A Noell-féle konverziós eljárásban (2.7. ábra) a szilárd hulladék termikus feltárása közvetetten fűtött forgódobos reaktorban, aprítás után, 450–550 °C-on történik. A pirolízis kokszot szárazon hűtik, a fémtartalmát leválasztják, majd őrlést követően az áramlásos rendszerű elgázosító reaktorba vezetik. A pirolízisgázokat gyorshűtéssel hűtik, a kondenzálható szénhidrogéneket leválasztják és szintén a reaktorba vezetik. A pirolízis összes maradékanyaga elgázosításra kerül.

Az áramlásos gázosítóban oxigén felhasználásával parciális oxidáció megy végbe, salakolvasztási hőmérsékleten, 2–35 bar túlnyomás mellett. A véggázt hűtik, tisztítják. A hűtővízzel előtisztított gáz alacsony hőmérsékletű gőzhasznosítás mellett hűl le és a gáztisztító berendezésben szabadul meg a kén tartalmától, a kinyert elemi kén értékesíthető. A szilárd olvadék vízfürdőben kerül lehűtésre és további hasznosításra. A gáztisztító szennyvize a nyersgáz szennyezéseinek nagy részét tartalmazza, ezért az oldott gázoktól és szilárd részekről elválasztják, elgőzölik. A további gázhűtésből származó vizes kondenzátumot a gázmosóban újra felhasználják. A gáztisztításból különböző célra hasznosítható tisztított gázt nyernek.



2.7. ábra. A Noell-eljárás egyszerűsített sémája

2.2.3.4 THERMOSELECT-ELJÁRÁS

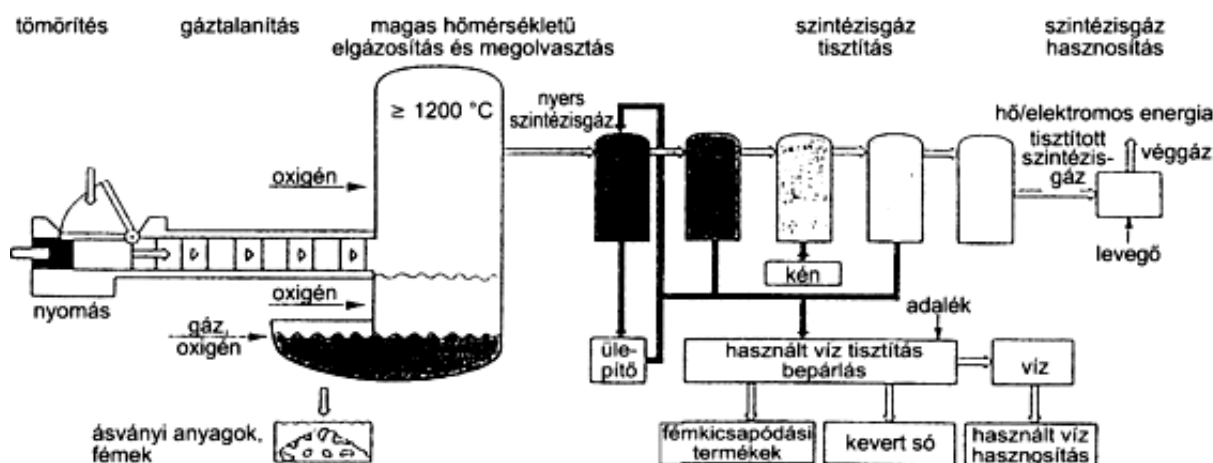
A Thermoselect-eljárás (2.8. ábra) technológiai lépései a hulladék tömörítése, pirolízis (gáztalanítás), elgázosítás és nagyhőmérsékletű égetés. Alapvetően szilárd települési és ipari hulladékok kezelésére dolgozták ki. A települési hulladék előkezelés (aprítás) nélkül feldolgozható a berendezésben.

A hulladék heterogén összetétele miatt a kezelés első lépése a hulladék tömörítése. Ezt követi a levegő kizárása és állandó nyomás mellett, közvetetten fűtött pirolizáló csatornában a kigázosítás vagy pirolízis 500–600 °C hőmérsékleten, majd folyamatosan az elgázosítás tiszta oxigénnel 1200 °C hőmérséklet feletti tartományban. A megolvadt szerves alkotórészek homogenizálva, stabil vegyületekben kötődnek meg, amelynek további hasznosítása kedvező (építési és kohászati alapanyag). A nagyhőmérsékletű elgázosítás során valamennyi szerves anyag elbomlik, a képződő szintézisgáz lényegében hidrogénből, szén-monoxidból és vízgőzből tevődik össze, kismennyiségű szilárd és gáznemű szennyező tartalommal. A gáz tisztítása a szokásos módon, több fokozatban történik.

Az első lépés egy gyors hűtés (dioxin és furán vegyületek rekombinációjának megakadályozása), majd a kismennyiségű szilárd szennyezést leválasztják és a termikus folyamatba visszavezetik. A gázalakú szennyezőket mosással távolítják el, a kén-hidrogén eltávolítás speciális folyamatban történik, elemi kén leválasztásával.

Ezt követően a gázt hűtőben szárítják, majd aktívszenes szűrőben tisztítják. A gáztisztításból származó kondenzátumokat és szennyvizet szennyvízkezelő egység tisztítja. A folyamatban

felhasznált vízből fordított ozmózással és bepárlással kristályosított sókeveréket leválasztják. A gáztisztítás nem jár szennyvíz kibocsátással.



2.8. ábra. A Thermoselect - eljárás egyszerűsített sémája

A tisztított gáz korlátlanul felhasználható saját felhasználásra (pirolizáló csatorna fűtése, elgázosító reaktorba) vagy külső gőz, elektromos energia előállítására. Az a tény, hogy nem a füstgázból származó latens hő, hanem kémiai kötött energiát használnak fel, lehetővé teszi a magas hatásfokú energiahasznosítást [9].

2.3 A SZINTÉZISGÁZ FŐBB KOMPONENSEINEK KINYERÉSE ÉS FELHASZNÁLÁSA

A szintézisgáz energiasűrűsége csupán a földgázénak a fele, ezért főként motorhajtó anyagok gyártására és más kémiai termékek előállítására használjuk. Ahogy neve is mutatja, elsősorban építő egységként van jelen számos üzemanyag szintézisében, mint például az SNG vagy a metanol. Tiszta állapotában a szintetikus gáz hidrogén tartalmát közvetlenül felhasználhatjuk hidrogén cellák esetében elektromosság termelésre vagy üzemanyagcellás elektromos járművek meghajtására.

2.3.1 FISCHER-TROPSCH ELJÁRÁS

A Fischer-Tropsch eljárás egy katalizált kémiai reakció, melyben a szintézisgázt, a szén-monoxid és hidrogén elegyét alakítják át különböző folyékony szénhidrogénekké.

A leggyakoribb katalizátor a vas és kobalt, de ezeken kívül nikkelt és ruténiumot is alkalmaznak. Az eljárás elsődleges célja, hogy szintetikus kőolajszármazékokat állítsanak elő melyeket aztán szintetikus kenőanyagként vagy hajtóanyagként használhatunk. Az így előállított szintetikus benzin teherautókat, autókat, de akár repülőgépeket is hajthat.

A biomassza-gázosítás és a Fischer-Tropsch eljárás együtt egy lehetséges út a bioüzemanyagok felé [6].

2.3.2 SZÉN-MONOXID KINYERÉSE ÉS FELHASZNÁLÁSA

A szén-dioxid izolálás alapelvei:

- Fizikai: parciális kondenzáció és desztilláció,
- Kémiai: Cu(I)-CO komplex képzése majd elbontása.

Fizikai, elválasztás alacsony hőmérsékleten.

- Előkészítés. Az előkezelés első lépésben etanolaminos CO₂ abszorpció (a hőmérséklet változtatásával reverzibilis karbonát képzés). A CO₂ mennyisége ekkor már alacsonyabb, mint 50 ppm. Második lépésben a maradék szén-dioxidot és a vizet molekulaszitával kötik meg (a hőmérséklet változtatásával reverzibilis).
- Elválasztás. A CO és a CH₄ parciális kondenzációja. A CO és a CH₄ elválasztása desztillációval. A szén-monoxid a fejtermékben jelenik meg.
- Alkalmazása: pl. Linde féle CO előállítás.

Kémiai elválasztás.

- A CO abszorpciót kb. 300 bar nyomáson, 40-50 °C-on végzik sósavas CuCl oldatban, vagy ammonalkálikus Cu(I)-karbonát, illetve -formiát oldatban.
- A reverzibilis komplexképzést az eljárástól függően többféleképpen végzik:
 - Uhde - eljárás: Cu - só / NH₃-H₂O és [Cu(CO)]+
 - Cosorb-eljárás (Teneco Chemicals): CuCl és AlCl₃ keverék alkalmazása. A CO és a toluolos Cu[AlCl₄] komplex képzésének hőmérsékletfüggését használják ki.

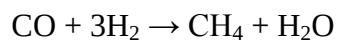
A szén-monoxid felhasználása.

- Hidrogénnel együtt:
 - „Szintézisgáz – kémia” (CH₃OH Ö)
 - Hidroformilezés (oxoaldehidek, oxoalkoholok)
- Nukleofil reakciópartnerrel:
 - Reppe - féle karbonilezés (akrilsav, propionsav...)
 - Koch - reakció (elágazó láncú karbonsavak...)
- Közvetlen átalakítások:
 - Foszgén előállítása klórgázzal
 - Fémkarbonilok előállítása

2.3.3 HIDROGÉN KINYERÉSE

A hidrogénizolálás szintézisgázból szintén többlépcsős eljárással történik:

- H_2S és COS eltávolítása,
- CO konverzió,
- CO_2 eltávolítása,
- finomtisztítás a maradék CO eltávolítására metanizálással, Ni katalizátoron:



A finomítói gázból a hidrogén eltávolítása az alábbi módokon történhet:

- alacsony hőmérsékletű frakcionálással,
- adszorpciós eljárással (zeolit, molekulaszita),
- PSA (Pressure Swing Adsorption) alkalmazásával,
- membrántechnikával (Monsanto: poliszulfon, Japán UBE: poliimid - membrán alkalmazása).

3 A VIZSGÁLT SZINTÉZISGÁZOK JELLEMZŐI

Biomasszák elgázosítása során kapott bármelyik termék-gáz, valamint a depógáz biztonságosan elégethető kétfokozatú gázbevezetéssel, csökkenő NO_x képződés mellett.

Megállapítható hogy a szingázok és a depógáz (összefoglalóan: biogáz) energetikai célú felhasználásakor 40-60% biogáz tartalmú biogáz-földgáz keverék ajánlható a keverék kémiai hőjének hasznosítása során. Hátrányként említhető meg a biogázok nagy CO₂ tartalma miatt, az ajánlott keverékek elégetése során keletkező füstgáz nagy CO₂ tartalma. Ez a CO₂ tartalom azonban rendhagyóan értékelendő, mert a biomasszák, ill. a biomasszákból származó gázok esetében a megújuló energiahordozókra érvényes „különleges elbírálásban” részesül.

60% biogáz tartalom felett már jelentős az eltérés a tiszta földgázhoz viszonyított tüzelési paraméterek vonatkozásában, a CO₂ kibocsátásnál, ugyanakkor a NO_x képződés csökkenése ezen érték felett már kisebb mértékű.

Megállapíthatjuk, hogy ugyanazon szekunder hőáram biztosítása mellett, közel azonos mértékű NO_x csökkenés tapasztalható bármelyik kísérleti gáz és földgáz elégetésekor. A NO_x csökkenése szempontjából meghatározó szerepe van a primer égési zóna levegőtényezőjének. A biogázok (szingázok, depógázok) és a földgáz kombinált hasznosítása reális lehetőség nemcsak gázmotoroknál, hanem a már létező fosszilis tüzelési rendszereknél is [17].

Az általunk vizsgált gázok szennyvíziszap, biomassza, és kommunális hulladék elgázosításakor keletkeztek.

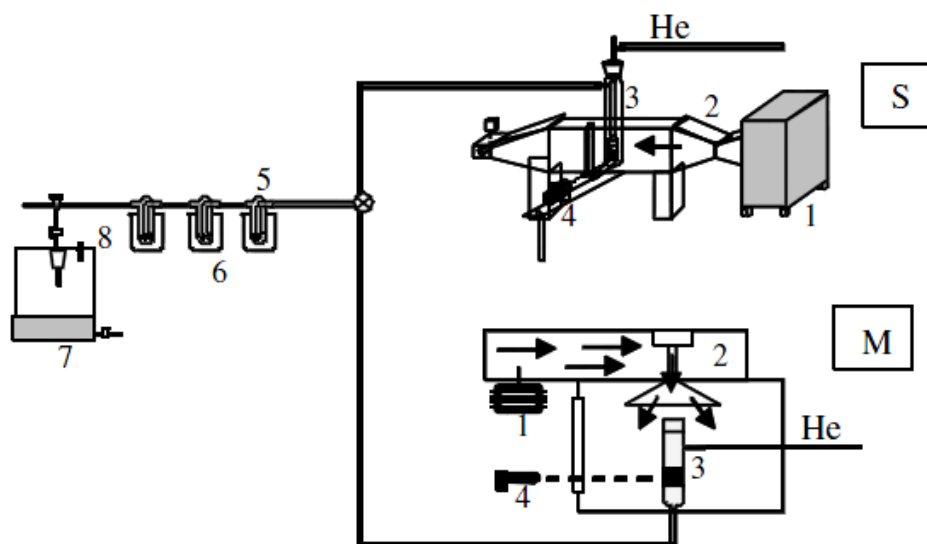
Földgáz tüzelése során a tüzelőanyag nagy hatékonysággal ég el, alacsony károsanyagkibocsátás, és fal hőmérséklet.

Az égetéskor elérhető hőmérsékletek a szintézis gázok esetében alacsonyabbak a metánhoz képest. Ennek oka a szintézisgázok kisebb éghetőanyag tartalma és ennek következtében kisebb fűtőértéke.

Amikor a földgáz egy részét szintézisgázzal helyettesítjük, nő a távozó füstgáz CO₂ tartalma és 20-55%-os energia csökkenés figyelhető meg. Ezért ha ugyanakkora energiát akarunk előállítani szintézisgázból, mint földgázból akkor nagyobb CO₂ kibocsátással kell számolnunk.

3.1 PGM (PLASMA–GASIFICATION–MELTING) TECHNOLÓGIÁVAL ELŐÁLLÍTOTT SZINTÉZISGÁZ

A PGM technológiát kommunális és egészségügyi hulladékok ártalmatlanítása esetén alkalmazzák. Ez egy gazdasági és környezetvédelmi szempontból egyedülálló hulladék feldolgozó technika. Végtermékként szintézisgázt és vitrifikált salakot kapunk. A szintézisgázt tisztítás után Brayton vagy Rankine kombinált ciklusú energia termelő egységekben hasznosíthatjuk nagy hatásfokkal. A vitrifikált, üvegszerű salakot amely tartalmazza az eredeti hulladék főbb szennyezőit az építőiparban használják fel. A PGM rendszer által kinyerhető energia hasznosítása a 3.1. ábrán látható három módon történhet.



3.2. ábra. Mikrohullámú pirolízis reaktor sematikus vázlata

S, M, hevítő rendszerek: (1) magnetron; (2) hullámvezető; (3) kvarc reaktor; (4) optikai pirométer; (5) kondenzátor; (6) jég fürdő; (7) gáz tartály és (8) mintavétel [19]

3.3 SZINTÉZISGÁZ ELŐÁLLÍTÁSA BIOMASSZÁBÓL

A biomasszák elgázosítására gyakran alkalmazott berendezés a fix ágyas ellenáramú elgázosító rendszer (3.3. ábra). Ezenél a rendszereknél a fix ágyon elhelyezkedő biomasszán áramoltatjuk keresztül az elgázosító közeget amely lehet levegő, oxigén, levegő és oxigén illetve gőz is. A fix ágy alá hulló szilár égési maradékot salak formájában távolítják el a rendszerből. A fixágyas rendszereknél követelmény hogy a tüzelőanyag nagy mechanikai szilárdsággal-, megfelelő tapadásmentességgel rendelkezzen, hogy az ágy áteresztőképessége biztosítható legyen. A technológiából következően az elgázosítással nyert szintézisgázt a további felhasználás előtt tisztítani kell [20].



3.3. ábra. Fix ágyas ellenáramú elgázosító rendszer
(1) tüzelőanyag betápláló rendszer, (2) elgázosító,
(3) hamu eltávolító rendszer, (4) szintézisgáz [21]

4 A VIZSGÁLT GÁZOK ÉGÉSELMÉLETI PARAMÉTEREINEK MEGHATÁROZÁSA

4.1 DEFINÍCIÓK, A SZÁMÍTÁS MENETE

A földgáz és a szintézisgázok összetételéből kiindulva számíthatjuk azok fűtőértékét az égéselméleti paramétereiket (az elégetéshez szükséges oxigén és levegő mennyiségét a keletkező füstgáz alkotóinak mennyiségét és összetételét a nedves és száraz füstgáz mennyiségét és az eltűzelésükkor elérhető elméleti égéshőmérsékletet).

Tekintettel arra, hogy a szintézisgázokat gyakran keverék gázként alkalmazzák ebben az esetben is végeztünk számításokat földgázzal kevert állapotokra. Hálózati földgázzal számoltunk, amelynek összetétele a szintézisgázok összetételével együtt a 3. táblázatban látható. Mind három szintézisgáz esetében végeztünk tüzeléstechnikai számításokat. Keverékek esetében megvizsgáltuk a keletkezett füstgáz mennyiségét és összetételét, az égéshez szükséges oxigén illetve levegő mennyiségét, a szintézisgázok fűtőértékét, égéshőjét, az alsó és felső Wobbe számát. A számítások során a levegőtényezőt $n=1,1$ -nek vettük a földgáz - szintetikusgáz gázkeverék szintetikusgáz tartalmát pedig 10%-val növeltük tiszta földgáztól a tiszta szintézisgázig.

Fűtőérték: az a hőmennyiség, ami 1 m^3 tüzelőanyagból kinyerhető olyankor, ha a füstgázzal együtt távozó víz gőz halmazállapotban hagyja el a berendezést. Értékét úgy kapjuk meg, ha az anyag égéshőjéből kivonjuk a gőzként távozó vízmennyiség párolgáshőjét.

Égésmeleg: az a fajlagos hőmennyiség, ami 1 m^3 tüzelőanyagból összesen felszabadul, ha az égéstermégeket a kiindulási hőmérsékletre hűtjük vissza.

Felső Wobbe-szám (a magyarországi gyakorlatban ezt figyeljük): az adott gázkeverék égéshője osztva a relatív sűrűségének négyzetgyökével.

Alsó Wobbe-szám: az adott gázkeverék fűtőértéke osztva a relatív sűrűségének négyzetgyökével.

A Wobbe-szám lényege az, hogy e mutatószám alapján ún. osztályokba sorolják be a különböző gázkeverékeket. A gázkészülékeket is az adott osztályú gázkeverékhez kell szabályozni, mivel csak ebben az esetben tudja a készülék hatékonyan leadni a gázkeverék elégetése során felszabaduló energiatartalmát. Adott gázkeverékkel üzemelő gázkészülékben egy másik típusú gázkeveréket elégetve, a felszabaduló energiamennyiség csak akkor egyenlő, ha a két típusú gázkeverék Wobbe-száma egyenlő. Jelölése: Wo . Mértékegysége: kJ/m^3 [22].

A legfontosabb jellemzők fogalmának tisztázása után a továbbiakban ismertetem az égéselméleti paraméterek számításánál alkalmazott összefüggéseket.

A gázok fűtőértékének meghatározása ($Hu_{gáz}$, [kJ/m³]):

$$Hu_{gáz} = CH_4 \cdot Hu_{CH_4} + C_2H_6 \cdot Hu_{C_2H_6} + C_3H_8 \cdot Hu_{C_3H_8} + C_4H_{10} \cdot Hu_{C_4H_{10}} + C_5H_{12} \cdot Hu_{C_5H_{12}} \\ + C_6H_{14} \cdot Hu_{C_6H_{14}} + CO \cdot Hu_{CO} + H_2 \cdot Hu_{H_2}$$

A gázok elégetéséhez szükséges oxigén- illetve levegőmennyiségének meghatározása, (V_{O_2} ; $V_{lev,gyak}$ [m³/m³])

$$V_{O_2} = \frac{0,5 \cdot CO + 0,5 \cdot H_2 + 2 \cdot CH_4 + 3,5 \cdot C_2H_6 + 5 \cdot C_3H_8 + 6,5 \cdot C_4H_{10} + 8 \cdot C_5H_{12} + 9,5 \cdot C_6H_{14} - O_2}{100}$$

$$V_{lev,elm} = \frac{100}{21} \cdot V_{O_2}$$

$$V_{lev,gyak} = n \cdot V_{lev,elm}$$

Az eltüzelés során keletkező füstgázalkotók mennyiségének meghatározása [m³/m³]:

$$V'_{CO_2} = \frac{CO_2 + CO + CH_4 + 2 \cdot C_2H_6 + 3 \cdot C_3H_8 + 4 \cdot C_4H_{10} + 5 \cdot C_5H_{12} + 6 \cdot C_6H_{14}}{100}$$

$$V'_{H_2O} = \frac{H_2 + CH_4 + 3 \cdot C_2H_6 + 4 \cdot C_3H_8 + 5 \cdot C_4H_{10} + 6 \cdot C_5H_{12} + 7 \cdot C_6H_{14}}{100}$$

$$V'_{N_2} = \frac{N_2}{100} + \frac{79}{21} \cdot n \cdot V_{O_2}$$

$$V'_{O_2} = V_{O_2} \cdot (n - 1)$$

A keletkező nedves és a száraz füstgáz mennyiségének meghatározása ($V_{fsg,nedves}$, $V_{fsg,száraz}$, [m³/m³]):

$$V_{fsg,nedves} = V'_{CO_2} + V'_{H_2O} + V'_{N_2} + V'_{O_2}$$

$$V_{\text{fsg,száráz}} = V_{\text{CO}_2}' + V_{\text{N}_2}' + V_{\text{O}_2}'$$

A nedves és a száraz füstgáz összetételének számítását a 4.1. táblázat foglalja össze.

4.1. táblázat. A nedves és a száraz füstgáz összetételének meghatározása

füstgáz alkotók	$V_{\text{fsg, nedves}} [\% \text{ V/V}]$	$V_{\text{fsg, száraz}} [\% \text{ V/V}]$
CO_2'	$\frac{V_{\text{CO}_2}' \cdot 100}{V_{\text{fsg, nedves}}}$	$\frac{V_{\text{CO}_2}' \cdot 100}{V_{\text{fsg, száraz}}}$
$\text{H}_2\text{O}'$	$\frac{V_{\text{H}_2\text{O}}' \cdot 100}{V_{\text{fsg, nedves}}}$	
N_2'	$\frac{V_{\text{N}_2}' \cdot 100}{V_{\text{fsg, nedves}}}$	$\frac{V_{\text{N}_2}' \cdot 100}{V_{\text{fsg, száraz}}}$
O_2'	$\frac{V_{\text{O}_2}' \cdot 100}{V_{\text{fsg, nedves}}}$	$\frac{V_{\text{O}_2}' \cdot 100}{V_{\text{fsg, száraz}}}$

A Wobbe szám meghatározása [kJ/m^3]:

$$W_o = \frac{H_s}{\sqrt{\rho_{\text{rel}}}}$$

ahol:

H_s – égésmeleg, kJ/m^3 ;

ρ_{rel} - relatív sűrűség.

A tüzeléskor elérhető elméleti hőmérséklete a disszociáció figyelembevétele nélkül (T_{elm} , $^{\circ}\text{C}$):

$$T_{\text{elm}} = \frac{H_u}{V_{\text{fsg, nedves}} \cdot c_{p\text{fsg, nedv}}}$$

Ahol:

H_u - a tüzelőanyag fűtőértéke [kJ/m^3];

$V_{\text{fsg, nedv}}$ – a tüzelőanyag elégetésekor keletkező nedves füstgáz mennyisége [m^3/m^3];

$c_{p\text{fsg, nedv}}$ – a füstgáz hőkapacitása [$\text{kJ}/(\text{m}^3\text{C})$].

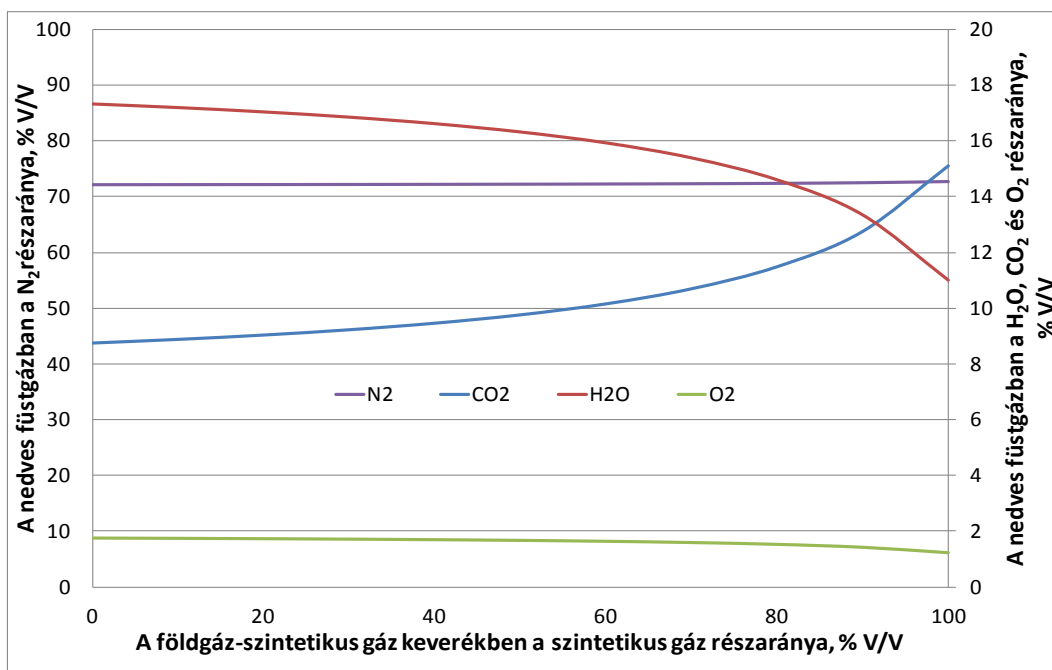
A 4.2. táblázatban összefoglaltuk a vizsgált gázok összetételét és a fontosabb számított tüzelési jellemzőket.

4.2. táblázat. A vizsgált gázok legfontosabb jellemzői

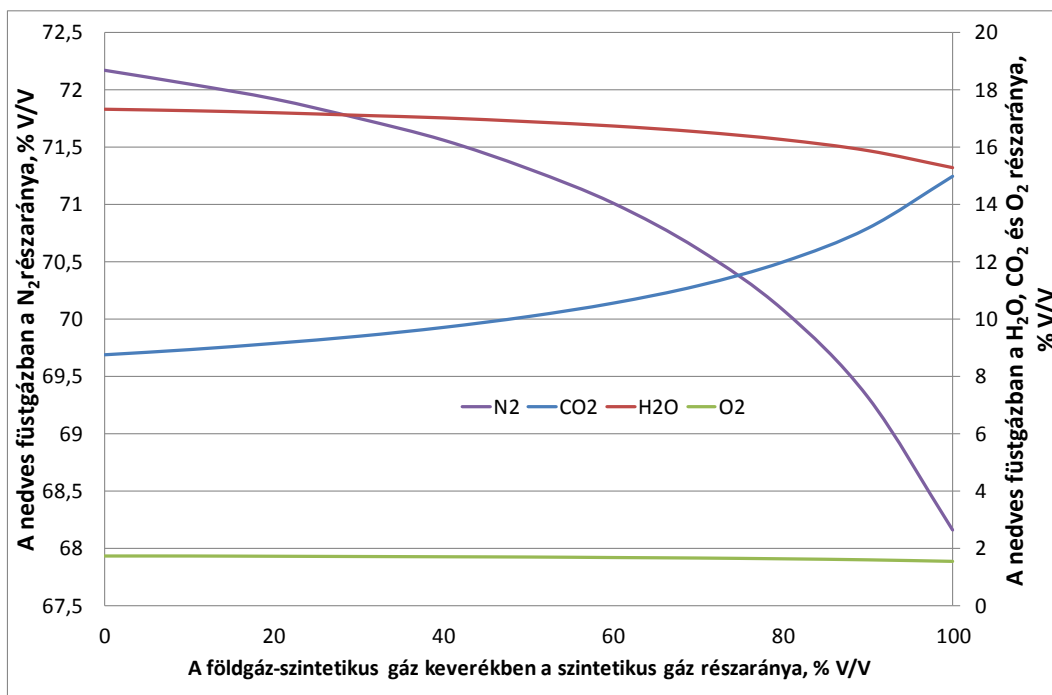
Összetevők	Földgáz % V/V	PMG kommunális hulladékból készült szintézisgáz % V/V	Mikrohullámú piro- lízissel szennyvíz készült szintézisgáz % V/V	Biomasszából készült szintézis- gáz % V/V
CH ₄	97,933	5	6,4	3
C ₂ H ₆	0,828	0	0,3	0
C ₃ H ₈	0,279	0	3,1	0
C ₄ H ₁₀	0,101	0	0	0
C ₅ H ₁₂	0,017	0	0	0
C ₆ H ₁₄	0,011	0	0	0
CO ₂	0,0706	0	8	6
N ₂	0,7604	15	16,9	48,6
CO	0	38	30,1	24
H ₂	0	38	32,7	18
O ₂	0	0	2,5	0,4
Hu, kJ/m ³	36019	10683	12709	6045
T _{elm} , °C	1908	2018	1993	1674
Relatív sűrűség	0,5648	0,6265	0,7112	0,8258

4.2 FÖLDGÁZ-SZINTÉZISGÁZ KEVERÉKEKRE VONATKOZÓ SZÁMÍTÁSOK EREDMÉNYEI

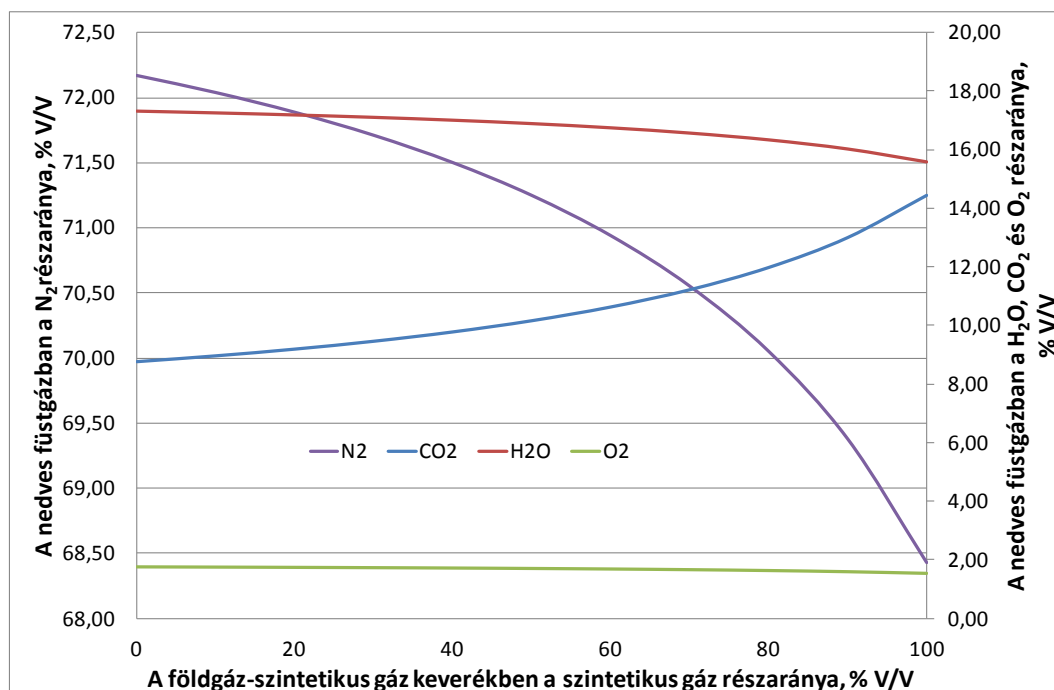
A fentebb leírtak alapján végeztem el a biomasszából, hulladékból, szennyvíziszapból előállított szintézisgáz-földgáz keverékekre vonatkozó számításokat. Az eredmények közül a 4.1.-4.. ábrákon látható a keverési arány függvényében a nedves füstgáz összetételének alakulása.



4.1. ábra. Nedves füstgáz összetevők változása biomasszából előállított szintézisgáz esetén ($n=1,1$ mellett)



4.2. ábra. Nedves füstgáz összetevők változása hulladékból előállított szintézisgáz esetén ($n=1,1$ mellett)



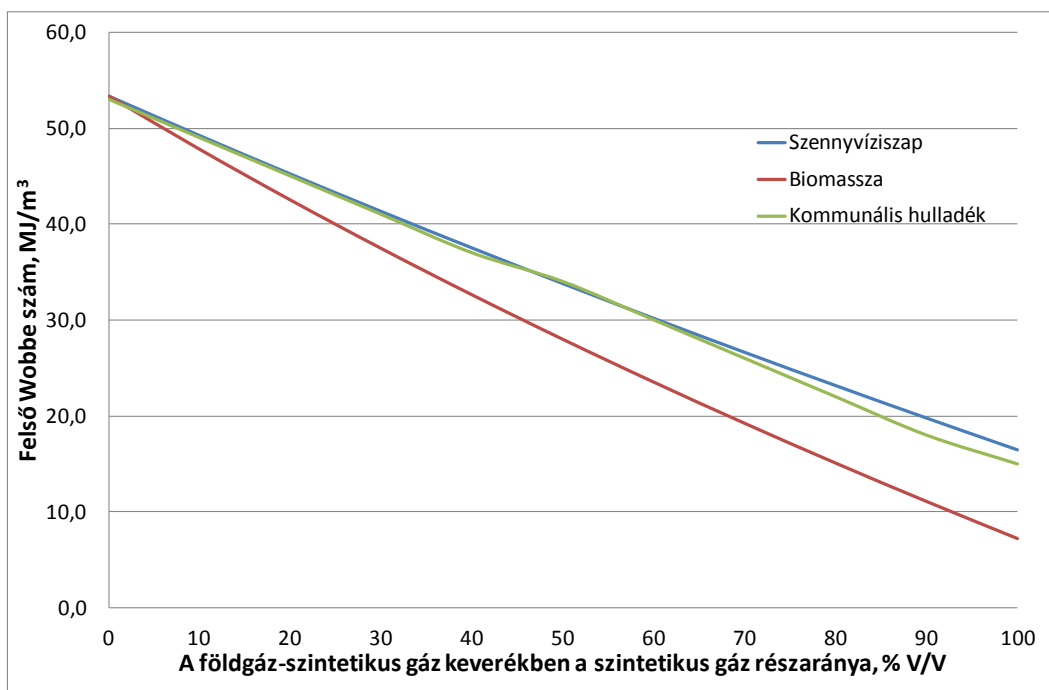
4.3. ábra. Nedves füstgáz összetevők változása szennyvíziszapból előállított szintézisgáz esetén ($n=1,1$ mellett)

A füstgáz összetevőit vizsgálva mindhárom esetben hasonló következtetések vonhatók le. A szén-dioxid kivételével minden alkotó aránya csökkent a szintézisgázok növekvő arányának hatására. A nitrogén tartalom csökkent a legjelentősebben. A szén-dioxid növekedése az egyre több szén-monoxid jelenlétének köszönhető. Környezetvédelmi szempontból a szén-dioxid mennyisége meghatározó, de a megújuló energiahordozókra vonatkozó törvények alapján a szintézisgázok a CO₂ semleges energiahordozók csoportjába tartoznak.

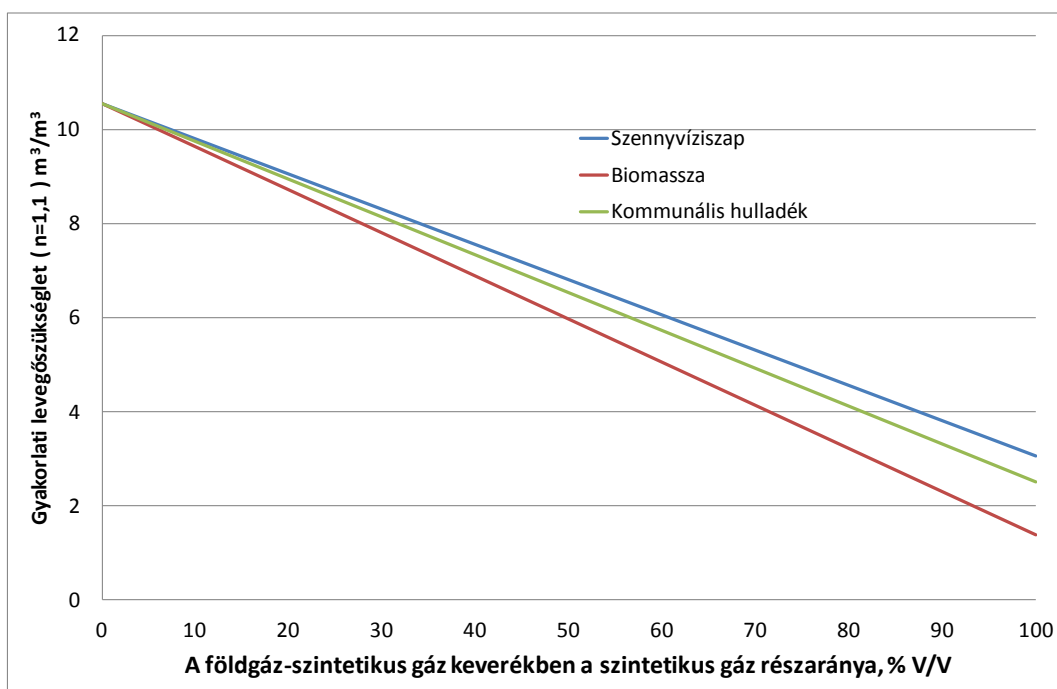
A három szintetikus gáz földgázzal alkotott keverékeire vonatkozó jellemzők jobb összehasonlítás érdekében közös diagramokban ábrázoltam a Wobbe számaiknak, a gyakorlati levegőszükségleteiknek és a fajlagos füstgáz mennyiségeiknek alakulását. A változásokat ebben az esetben is a földgáz – szintetikus gáz keverékben lévő szintézisgáz arány növekedés függvényében ábrázoltam.

A szintézisgáz arány növeléséből adódó relatív sűrűség növekedésnek és az égéshő csökkenésnek köszönhetően a tiszta szintézisgáz felső Wobbe számának értéke egy ötödére csökken a földgázhoz viszonyítva (4. ábra). A legjelentősebb csökkenés a biomassa alapú szintézisgáz esetében észlelhető.

A gyakorlati levegőszükséglet mindhárom vizsgált szintézis gáz esetében csökkent. A biomassa szintézisgáza esetében volt a legnagyobb a csökkenés (4. ábra).



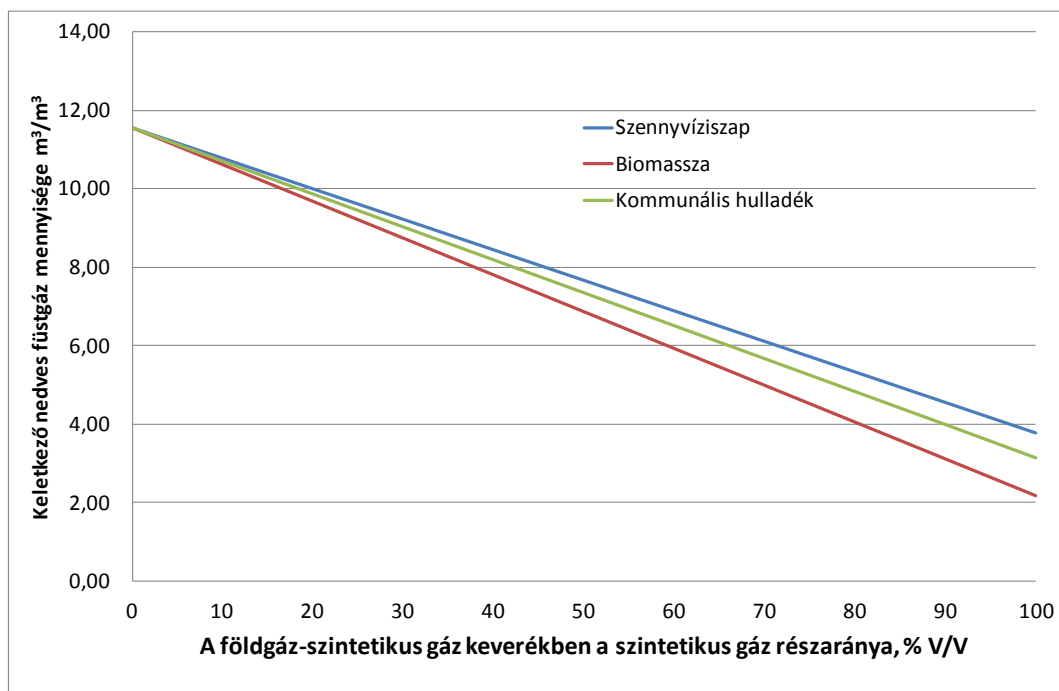
4.4. ábra. A felső Wobbe szám változása a szintézisgáz arányának növelése esetén ($n=1,1$ mellett)



4.5. ábra. A gyakorlati levegő szükséglet változása a szintézisgáz arányának növelése esetén ($n=1,1$ mellett)

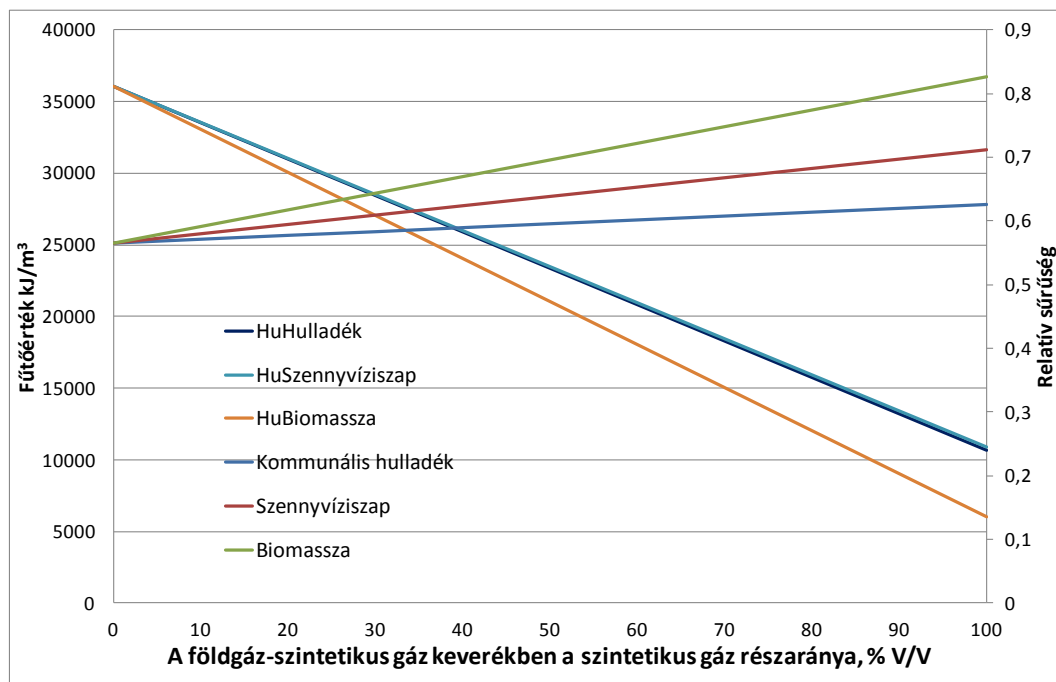
A 4. ábra alapján megállapíthatjuk, hogy a fajlagos füstgázmennyiség vonatkozásában jelentős csökkenés tapasztalható a tiszta földgáz füstgázához viszonyítva. Ez a tény jelentősen be-

folyásolhatja egy már meglévő tüzelőberendezésnél a füstgázvezető rendszer működését és a hűtési viszonyokat.



4.6. ábra. A keletkező nedves füstgáz mennyiségének változása a szintetizgáz arányának növekedése esetén ($n=1,1$ mellett)

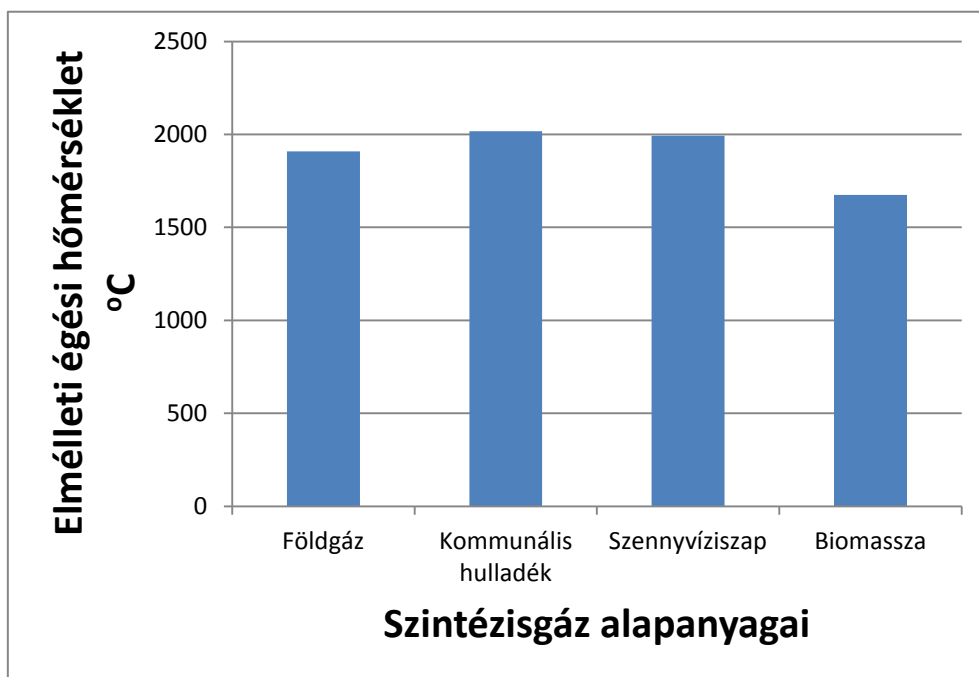
A gázkeverék szintetizgáz arányának növekedésével a gázkeverék relatív sűrűsége megnő míg a fűtőértéke csökken. Ezeket a változásokat foglalja össze a 4. ábra.



4.7. ábra. A fűtőérték és a relatív sűrűség változása a szintetizgáz arányának növelésével ($n=1,1$ mellett)

Az elméleti égési hőmérséklet (4. ábra) a várttal ellentétben nem csökken minden esetben. Ennek oka, hogy a kicsi éghetőtartalmú szintézisgázok égéséhez szükséges levegő mennyisége sokkal kisebb, mint a földgáz esetén. Ebből következően a keletkező nedves füstgáz mennyisége is kisebb.

A kisebb fűtőérték miatt várnánk az elméleti égéshőmérséklet csökkenését, de ez a füstgáz mennyiségének közel azonos arányú csökkenésével nem minden esetben következett be. A biomasszából készült szintézisgáz esetében figyelhető meg csökkenés, mivel itt volt a legkisebb mértékű a füstgáz mennyiségének csökkenése.



4.8. ábra. Az tüzelés elméleti égési hőmérsékletének csökkenése ($n=1,1$ mellett)

5 ÖSSZEFOGLALÁS

A dolgozat összefoglalja a termokémiai úton keletkező biogázok (ún szintézisgázok: elsősorban szén-monoxid (CO) és hidrogén (H₂) keverékei, némi metánnal, (CH₄), szén-dioxiddal (CO₂) és egyéb szénhidrogénekkel keverve) képződésének elméletét bemutat több ismert szintézisgáz gyártó technológiát.

Mivel alapanyagtól és berendezéstől függően különböző összetételűek lehetnek a szintézisgázok, ezért fontos ismerni a tüzeléstechnikai paramétereiket. A dolgozatban a kiválasztott összetételű szintézisgázokra vonatkozó égésméleti számítások elvégzésével meghatározásra és összehasonlításra kerülnek az adott gáz legfőbb jellemzői.

Végezetül földgáz és a különböző alapanyagokból nyert szintézisgázok különböző arányú keverékeire is meghatároztam a legfontosabb égésméleti jellemzőket, melyek alapján megállapítható, hogy a keverékek tulajdonságai elmaradnak a földgáz tulajdonságaitól.

Fontos azonban tudni, hogy az eddig tisztán földgázzal üzemelő tüzelőberendezéseknél, kb. 30%-os szintézisgáz tartalmú földgáz-szintézisgáz keverék alkalmazható a tüzelési rendszer lényegesebb átalakítása nélkül.

Keveréktüzelésre tervezett új berendezéseknél kb. 50-60%-os szintetikus gáz tartalom esetén a keverék gáz égésméleti tulajdonságai tüzeléstechnikai és légszennyezési szempontból megfelelőek. Számításaim alapján 60%-tól nagyobb mértékű bekeverés nem célszerű, mert ilyen aránynál a tüzeléstechnikai paraméterek már nagyon elmaradnak a földgázétól.

A háromféle szintézisgázzal végzett számítások alapján megállapíthatjuk, hogy a füstgáz komponensek aránya valamint a számított tüzeléstani tulajdonságaik hasonlóan változtak, lényeges eltérést nem tapasztaltam.

A földgáz-szintézisgáz keverék használata környezetvédelmi szempontból előnyösnek tekinthető a megnövekedett CO₂ emisszió ellenére is a biogázokra (szintézisgázokra) vonatkozó kedvező törvényi szabályozás miatt.

Összességében kijelenthető, hogy bár a keletkezett gázok fűtőértékei alacsonyabbak a földgázéhoz képest, kedvező környezetvédelmi hatásaiknak, valamint fogyó energiahordozó készleteinknek köszönhetően mégsem hanyagolható el szerepük a jelen és a jövő energiapiacán.

Köszönetnyilvánítás

„A Tudományos Diákköri Dolgozat a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg”.

6 IRODALOMJEGYZÉK

- [1] <http://www.articlesbase.com/environment-articles/importance-of-syngas-in-our-society-2738429.html>
- [2] U.S. Department of Energy, Using Heat and Chemistry to Make Fuels and Power: Thermochemical Conversion, 2010
- [3] Jóvér B.: Metanolgyártás nagy inerttartalmú hazai földgázból, Kőolaj és Földgáz 33., (133.) évfolyam 1-2 szám, 2000.
- [4] http://www.linde-le.de/process_plants/hydrogen_syngas_plants/gas_products/syngas.php
- [5] http://en.wikipedia.org/wiki/Pressure_swing_adsorption
- [6] <http://hu.wikipedia.org/wiki/Fischer-Tropsch-eljárás>
- [7] Higman, C. és van der Burgt, M. Gasification, Elsevier, 2003 Maximilian Lackner, Franz Winter, és Avinash K. Agarwal: Handbook of Combustion vol.4: Solid Fuels, Weinheim, 2010
- [8] <http://www.muszeroldal.hu/assistance/c1kemia.pdf>
- [9] Ke Liu, Chunshan Song, Velu Subramani: Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies, John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2010.
- [10] <http://alternativefuels.about.com/od/researchdevelopment/a/gasification.htm>
- [11] <http://www.tankonyvtar.hu/konyvek/kornyezettechnika/kornyezettechnika-5-10-2>
- [12] http://en.wikipedia.org/wiki/Partial_oxidation
- [13] http://en.wikipedia.org/wiki/Fossil_fuel_reforming
- [14] <http://www.fossil.energy.gov/programs/fuels/hydrogen/currenttechnology.html>
- [15] Chemical & Engineering News, June 26. 2000
- [16] <http://alternativefuels.about.com/od/researchdevelopment/a/whatissyngas.htm>
- [17] Woperáné dr. Serédi Ágnes: OTKA T 046471 Biogáz-földgáz vegyes tüzelés égési folyamatának vizsgálata, különös tekintettel a légszennyező gázalkotókra, 2007
- [18] <http://www.eer-pgm.com/en-us/technology/configuration/>

- [19] A. Domínguez, J.A. Menéndez , M. Inganzo, J.J. Pis: Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating, Spanyolország Oviedo, 2006
- [20] http://en.wikipedia.org/wiki/Gasification#Counter-current_fixed_bed_.28.22up_draft.22.29_gasifier
- [21] <http://www.nexterra.ca/technology/index.cfm>
- [22] e-on Földgáz magazin, Padlógázon a zsanai tárolóbővítés, 2008/04