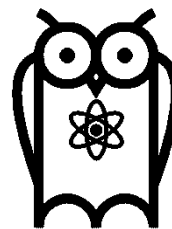




MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
Energia- és Minőségügyi Intézet



Hulladékká vált gumiabroncsok pirolízisének energetikai és környezetvédelmi célú elemzése

Tudományos Diákköri dolgozat

Készítette:

Tóth Csenge Emese

BSc anyagmérnök hallgató

Konzulens:

Dr. Nagy Gábor,
adjunktus

2021.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik munkájukkal és értékes tanácsaikkal hozzájárultak kutatásom és értekezésem elkészültéhez. Első sorban köszönettel tartozom témavezetőmnek Dr. Nagy Gábornak, aki a félév során számtalan szakmai útmutatással segítette tudományos diákköri dolgozatom elkészítését. Konzultációink során lehetőségem nyílt rengeteg új tudásanyagot elsajátítani és hibáimból életre szóló tapasztalatot szerezni. Köszönettel tartozom továbbá Mentés Dóra doktorandusz hallgatónak, aki számos észrevételével és tanácsával segítette munkámat, illetve bevezetett a diagramkészítésnek egy magasabb szintjére.

Köszönettel tartozom a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet munkatársainak, hogy vizsgálataim alapját képző aprított gumiabroncsot rendelkezésemre bocsátották.

A vizsgálataim kivitelezésében nélkülözhetetlen segítséget nyújtott Dr. Muránszky Gábor egyetemi docens és Kovács Árpád mérnöktanár. Segítségüket ezúton is köszönöm.

Köszönöm továbbá a Tüzeléstani és Hőenergia Intézeti Tanszék minden kollégájának, hogy bizalommal fordulhattam hozzájuk bármilyen megoldandó problémával kapcsolatban. A laboratóriumi mérések kivitelezésében Koós Tamás László tanszéki mérnöktől rengeteg segítséget kaptam, amiért külön köszönet illeti.

Végül, de nem utolsó sorban hálásan köszönöm családom és barátaim önzetlen támogatását, amely nélkül a dolgozatom nem készülhetett volna el.

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1 A gumi	2
1.1 A gumiabroncsok előállítása	2
1.2 A gumik kezelése az életciklusuk végeztével.....	3
1.2.1 Felújítás.....	5
1.2.2 Anyagában történő hasznosítás.....	5
1.2.3 Termikus hasznosítás (égetés, pirolízis, elgázosítás).....	6
2 Gumiabroncs hulladékok pirolízise.....	7
3 Célkitűzés.....	9
4 A kísérletek bemutatása	10
4.1 Kísérleti rendszerek	10
4.1.1 Statikus közeges kísérleti rendszer	10
4.1.2 Áramló közeges kísérleti rendszer	11
4.2 Vizsgálati módszerek bemutatása.....	12
4.3 Alapanyag.....	17
5 Eredmények bemutatása	20
5.1 Pirolízis kísérletek	20
5.1.1 Anyagmérleg.....	20
5.1.2 Elemmérleg	20
5.1.3 Energiamérleg	21
5.1.4 Gázösszetétel.....	23
5.1.5 Policiklusos aromás szénhidrogének vizsgálata a füstgázban	26
5.1.6 Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok.....	28
6 Összefoglalás.....	32
7 Irodalomjegyzék.....	34

Bevezetés

Napjaink egyik legjelentősebb problémája a hulladékok rohamosan növekedő mennyiségének megfelelő kezelése, amely egy olyan komplex megoldást kíván, ami egyszerre veszi figyelembe a környezetvédelmi, a fogyasztói és a gazdasági érdekeket. A gumibroncsok jelenleg nélkülözhetetlenek fogyasztási cikkek bármely ország gazdaságában. Évente megközelítőleg 1,4 milliárd darabot értékesítenek, ennek nyomán meghatározó mennyiségű hulladék keletkezik, amelynek szükségessé válik az ártalmatlanítása. A környezetkímélő eljárások fejlesztésében ösztönzőleg hat, hogy az Európai Unió egész területén törvény tiltja a gumibroncs hulladéklerakókba való lerakását, illetve égetésük során szigorú kibocsátási határértékek vannak meghatározva. Az Európai Autóipari Gyártók Szövetsége (EAMA) nyilatkozta szerint az előrejelzések azt mutatják, hogy a világszerte közlekedő, nagyjából 1,35 milliárd autó 2035-re elérheti a 2 milliárdot. Az egyre szigorúbb szén-dioxid kvóták bevezetése miatt az autógyártók például fokozatosan csökkentik az autók tömegét az egyre könnyebb műanyag alkatrészek beépítése révén, a gumibroncsok kiváltása azonban nem lehetséges, így a belőlük keletkező hulladék a jövőben is jelen lesz, ráadásul egyre növekvő mennyiségben. Emiatt a hulladék gumibroncsok kezelésének bármely területén történő előrelépés kiemelkedő jelentőséggel bír.

1 A gumi

A műanyagokat különböző szempontok szerint lehet rendszerezni. A hőeffektussal szembeni viselkedésüket tekintve megkülönböztetünk ún. hőre lágyuló (termoplaszt) és hőre keményedő (duroplaszt) anyagokat. A hőre lágyuló műanyagok szerkezetüket tekintve láncszerű fonalakból állnak, míg a hőre keményedők többé-kevésbé kovalens kötésekkel kapcsolódó térhálós szerkezettel rendelkeznek. Ezen két csoport között helyezkednek el az ún. elasztomerek, amelyek kevésbé sűrű térhálóval rendelkeznek, és adott esetben ömledék-állapotba is vihetők. A gumik az elasztomerek csoportjába tartoznak ugyan, viszont jelentése nem egyenlő az elasztomer-kifejezéssel, mivel ahhoz, hogy egy elasztomerből gumit állíthassunk elő, adalékanyagokra és speciális feldolgozási technológiákra van szükség [1].

1.1 A gumiabroncsok előállítása

Gumigyártásnak nevezünk minden olyan technológiai folyamatot, amely végén a késztermék valamilyen formában tartalmaz gumit (abroncsok, hevederek, bevonatok stb.) a már említett egyéb anyagok mellett. A gumitermékek gyártása esetén a keverékkészítés és a vulkanizálás állandó, bár technológiánként elérő receptúrák alapján megy végbe, a többi lépés a termék jellegétől és a választott gyártástechnológiától függően módosulhat vagy egészen el is maradhat. Egy termék összetételét mindig az adott használati cél határozza meg, amelyet leghatásosabb módon gumiipari adalékanyagokkal (lebontó szerek, színezékek, égésgátlók, tapadásfokozók, ragadásgátlók, és szilárdsághordozók) lehet elérni [1].

A gumiabroncsok kiindulási anyaga a kaucsuk, amely diszperzió formájában a *Hevea Brasiliensis* fából nyerhető ki és már rugalmas bizonyos mértékben, de igazán elasztikussá a vulkanizálást követően válik. A kaucsuk vázát alkotó, ismétlődő molekula a *cisz-1,4-poliizoprén* (CAS-szám: 104389-31-3), kémiai jellegét tekintve egy erősen apoláris molekula, éppen ezért a keverékkészítés során fontos a megfelelő adalékanyagok kiválasztása. A kinyert kaucsukot a diszpergálást követően koagulálják, mossák, lemezelik, tartósítják és szárítják. A tartósítás célja a mikroorganizmusok visszaszorítása, a kolloid rendszer stabilitásának megőrzése. Ezt követően ipari egységbe szállítják, ahol elkészítik adott receptúra alapján a keveréket, amely tartalmazza a vulkanizálórendszert, aktivátorokat, gyorsítókat (pl. ZnO), késleltetőket, retardereket, koágenseket, és promotorokat. Mindemelett tartalmazza a töltőanyagokat (kormot, talkumot, krétát és dolomitot), a lágyítószereket, amelyek főként kőolajszármazékok, gyanták vagy olajok, és az öregedésgátlókat (antioxidánsok). Ezt követően

vulkanizálják a keveréket, amely során a térhálópontok kialakulnak. A vulkanizálórendszerben megtalálható a vulkanizálószer, amely kenet és kéndonor vegyületet (szelén, tellúr, peroxidok) tartalmaz [1].

Az 1. táblázatban az Európai Gumiabroncs- és Gumigyártók Szövetsége (ETRMA) által szolgáltatott információk alapján összefoglalásra kerültek a személygépjármű gumiabroncsok előállításánál felhasznált anyagok.

1. táblázat: A személygépjárművek gumiabroncsának fő alkotóelemei általában [2, 3]

Anyagok	Gumiabroncs fő alkotóelemei [%]	
	Személygépjármű	Kamion
Gumi/elasztomer	41-48	41-45
Korom és SiO₂	22-28	20-28
Fém	13-16	20-27
Textil	4-6	0-10
ZnO	1-2	1-2
S	1-2	1-2
Adalékanyagok	10-12	7-10

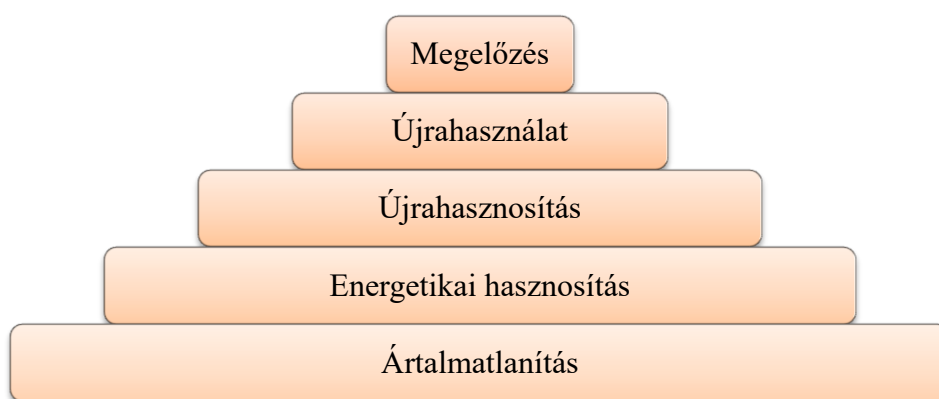
Az ETRMA a személy- és haszongépjárművek számát globálisan 1,3 milliárdra becsülte 2016-ban, amely évben a gumiabroncs termelés 4,94 millió tonna volt, és feltételezte, hogy 2024-re gépjárművek száma világszerte meghaladja majd az 1,6 milliárdot [2]. Fontos kiemelni, hogy az Európai Unió egész területén törvény tiltja a gumiabroncs hulladéklerakókba való lerakását és égetésük során szigorú kibocsátási határértékek vannak meghatározva [2]. Ezzel szemben a fejlődő országoknak még szembe kell nézniük a meglévő hulladékkezelési problémákkal, ahol gyakorta a lakossági tüzelés részét képezik a gumihulladékok [4].

1.2 A gumik kezelése az életciklusuk végeztével

Napjaink jelentős problémakörét képezi a hulladékok rohamosan növekedő mennyisége. A gumiabroncsok olyan fogyasztási cikkek, amelyek jelenleg nélkülözhetetlenek bármely ország gazdaságában. Éppen ezért szükség van a megfelelő életciklus végi kezelésre. A gumihulladék felhasználható (aljzat védőként), hasznosíthatók energetikailag (égetés, pirolízis) vagy anyagában, például utak [5, 6], játszóterek [7], és ütközőfelületek létesítése során, vagy granulátumként ragasztókban, gumikeverékekhez adva. Az energetikai hasznosítás során a hulladékot elégethetjük, fűtőanyagként erőművekben vagy cementgyárakban hasznosítjuk.

Utóbbi esetben kombinált, egyidejű energetikai és anyagában történő hasznosítás is megtörténik [8].

Az Európai Unió által létrehozott hulladékkezelési irányelv alapjául a hulladékpiramis szolgál. Ez a hierarchia látható az 1. ábrán, amely elsődlegesen megelőzést és az újra felhasználást javasolja a legjobb megoldásként. Ezt követi az újrahasznosítás, majd a hulladék energetikai célú hasznosítása. Ez elsősorban erőművekben történik égetés során, melynek során keletkező elektromos és hőenergiát is hasznosíthatjuk. A legrosszabb alternatívaként a deponálás van megjelölve [8]. A fentieknek megfelelően hulladékhasznosítás történhet a benne található különböző anyagok visszanyerésével vagy a hulladék újrafeldolgozásával, amely anyagában történő hasznosítást jelent, vagy a benne rejlő energia felhasználásával: energetikai hasznosításával [8].



1. ábra: A hulladékpiramis a [11] forrás alapján

Az ENSZ-UNEP kiadott egy tanulmányt, amely összefoglalja, hogy mi tekinthető környezetkímélő ártalmatlanításnak a gumiabroncsok esetén. Ezek a következők: környezeti/kriogén újrahasznosítás; devulkanizálás és visszanyerés; ipari és fogyasztási cikkek előállítására; újrafutózás (személygépjárműveknél illegális); mélyépítés; pirolízis; együttes feldolgozás; együtt égetés a villamos energia előállítására szolgáló üzemekben [9].

A becslések szerint az élelciklusuk végeztével a gumiabroncsok több mint a fele hulladéklerakókba kerül mindenféle kezelés nélkül. A deponálás során a gumitermékek környezeti és gazdasági kockázatot jelentenek a levegő, a víz és a talaj szennyezése révén. Emellett a jellegzetes kialakításuk és vízhatlanságuk révén a gumiabroncsok képesek a vizet tárolni, amely szaporodási közeget biztosít a szúnyogok részére és életteret ad más kártevők, illetve mikroorganizmusok számára [10].

Azon eljárások, amelyek során a gumi hulladékot utak, illetve sportolásra alkalmas felületek és játszóterek burkolatához használják fel, több potenciális veszélyforrást is magukkal vonzanak. Liompart és munkatársai 2013-ban a témában kutatást végeztek, amely során kilenc különböző játszótérről és kereskedelemben kapható újrahasznosított gumiból készült útburkolókból mintát vettek, amelyeket oldószerrel extraháltak és GC–MS (gázkromatográfia–tömegspektrometria) módszerrel elemezték, illetve a minták feletti gőzfázist is vizsgálták. Az eredmények számos veszélyes anyag, köztük PAH-k (policiklusos aromás szénhidrogének), ftalátok, antioxidánsok (pl. BHT, fenolok), benzotiazol és származékai jelenlétét igazolták egyéb vegyi anyagok mellett. Ezenkívül a minták feletti gőzfázis SPME-vizsgálata megerősíti ezen szerves vegyületek közül sok elpárolgását [11]. Ezzel szemben a használt gumiabroncsokból kimosódó vegyi anyagok lehetőségéről szóló szakirodalmi adatok áttekintése során Czajczyńska és munkatársai 2020-ban arra a következtetésre jutottak, hogy semleges környezeti feltételek mellett a talajra vagy a felszíni vizekre gyakorolt hatásuk elhanyagolható a talajvíz és a felszíni vizek minősége és a vízi környezet szempontjából [2,9].

1.2.1 Felújítás

A gumiabroncsok lehetséges felújítása alapvetően három módszert takar. Lehetőségünk van a bár már használt, azonban még elfogadható állapotú gumiabroncsok értékesítésére azokban az országokban, ahol a rosszabb minőségű utak révén gyengébb a minőségi követelmény. Továbbá megvalósítható a futófelület profilmélységének felújítása vagy a gumik újrafutóztatása, amelyhez főként használt gumi őrléséből származó finom őrleményt alkalmaznak [8, 12].

1.2.2 Anyagában történő hasznosítás

Lehetőségünk van a gumiabroncs hulladékot anyagában hasznosítani három szinten. Elsődleges anyagában történő hasznosítási módszer, ha a gumiabroncsot szerkezeti elemeivel együtt ismételten gumiabroncs előállítására használjuk fel. Ehhez az alapmátrixot devulkanizáljuk vagy pedig nagyfinomságú őrleményt állítunk elő belőle és előírt arányban a keverékbe keverik. A devulkanizálás módszere történhet termikus, kémia, mechanikai (intenzív igénybevétel), fizikai (mikrohullám vagy ultrahang révén) vagy biológiai (baktériumok által) módon. A módszer előnye, hogy nem jár olyan mértékű közvetlen ökológiai káros hatással, mint a természetes kaucsuk kinyerése. A másodlagos anyagában történő hasznosítás során az elhasználódott gumiabroncsokból gumigranulátumot és gumiport állítanak elő majd

értékesítenek. Széles körben alkalmazzák az így kapott termékeket többek közt sportpálya burkolatokban, aljzatokban, vagy útjelzőtáblákban. Harmadlagos anyagában történő hasznosítás során a gumitöretet és a gumigranulátumot a kis halmazsűrűség és vízáteresztő képessége miatt alkalmazzák például gátak vagy ideiglenes utak telepítésénél [12, 13].

1.2.3 Termikus hasznosítás (égetés, pirolízis, elgázosítás)

Lehetőségünk van a gumihulladék termikus úton történő kezelésére is égetés, pirolízis vagy elgázosítás révén. Az égetés egy olyan termikus hasznosítási forma, amely során a szerves anyagot magas hőmérsékleten a tökéletes égéséhez szükséges vagy annál nagyobb mennyiségű oxigén jelenlétében kémiai reakciók során gáz halmazállapotú égéstermékekkel alakítják, míg a szerves komponensek szilárd salak formájában maradnak vissza vagy pernye formájában leválaszthatók a füstgázból. A folyamat során az alapanyagban tárolt kémiai kötött energia hőenergiává alakul át, amelyet hasznosítanak. A gumiabroncsok eltüzelését végezhetjük önmagában vagy együtt égethetjük más hulladékokkal, egyéb primer vagy szekunder tüzelőanyagokkal [13].

A pirolízis (hőbontás) egy olyan termikus hasznosítási forma, amely során az alapanyagot oxigénmentes vagy oxigénszegény atmoszférában, 400-1000 °C közötti hőmérsékletre hevítik, ahol végbemegy a szerves anyagok bomlása. A pirolízis során gáz, folyékony és szilárd termékek keletkeznek. A gázterméket energiatermelésre használhatjuk fedezve a pirolizáló berendezés energiaigényét, míg az olaj és a koks esetén megfelelő kezelést követően lehetőségünk van többek között újjumigyártásra hasznosítani [2, 14].

Az elgázosítás egy szabályozott körülmények között, oxigénszegény környezetben, magas hőmérsékleten végbemenő hőbontási folyamat, amely során a cél az alapanyag lehető legnagyobb mértékben történő gáz halmazállapotú anyaggá alakítása. Ezt oxidáló közeg szabályozott körülmények közötti bevezetésével érik el. A folyamat során keletkezett gázt általában energiatermelésre alkalmazzák, vagy nagy CO és H₂ tartalmából adódóan vegyipari alapanyagként hasznosítják [13].

2 Gumiabroncs hulladékok pirolízise

Számos laboratóriumi vizsgálatot végeztek a hulladék gumiabroncsok pirolízisével kapcsolatban [19, 20], de kevés gazdaságilag életképes üzem létezik [16-17].

Bár a keletkező termékek minősége állandóbb, mint pl. a biomassa vagy a települési szilárd hulladék esetén, mégis nehéz ipari méretekben alkalmazni és ellenőrizni. A probléma okai, hogy a folyamat nagy energiaigénnyel rendelkezik és a pirolízishez jól lezárt reaktorokra van szükség az oxigénmentes környezet fenntartásához, illetve fejlett vezérlőrendszereket igényel, ami szintén növeli a beruházási költségeket. Ezenkívül a gumiabroncsok viszonylag magas kéntartalmúak, amely miatt a keletkező termékek kezelése plusz technológiai lépéseket igényel [2].

A gumiabroncs pirolízis kísérletek egyik célja értékes anyagok előállítása, amelyek kereskedelmi célokra felhasználhatók, ezért azok biztonságát is alaposan meg kell vizsgálni.

Pirolízis koks

A pirolízis szilárd végterméke a pirolízis koks, amely nagy mennyiségben tartalmaz a reakcióban részt nem vett kARBONT. Ennek mennyisége a reakció idejétől és hőmérsékletétől függ. A szilárd végtermékek különbözőképpen feldolgozhatóak, például széles körben tanulmányozzák őket aktív szén promóterekként [14-15]. A gumiabroncsokból előállított korom drágább és gyengébb minőségű, mint a kőolajtermékből előállított [7].

Pirolízis olaj

A pirolízis olaj a pirolízis során képződő folyadék frakció. Elsősorban energetikai célú hasznosítása terjedt el, azonban a savas jellege révén magasabb beruházási költségekkel (korrózió álló bevonat) rendelkezik. Másodlagosan vegyipari alapanyagok előállítására alkalmazzák, mint például a hangyasav, az ecetsav, a propánsav, az acetol (aspirin), a furfuro. [18]. Számos tanulmány foglalkozott a pirolízis olaj egyéb vegyi anyagok forrásaként való alkalmazásával is [19, 20].

Pirolízis gáz

A pirolízisgáz egy változó összetételű gázhalmazállapotú végtermék, amelynek összetételét a pirolízis hőmérséklete nagy mértékben befolyásolja, mivel emelésével csökkenthetjük a keletkező szénhidrogének mennyiségét és növelhetjük a CO és a H₂ tartalmat. Ezen komponensek meghatározzák a gáz hasznosítási módját. Többek között lehetőségünk van

kazánban történő égetésére melegvíz előállításának céljából [21], vagy kombinált ciklusú erőművekben villamos energia előállítására. [22]. Ha a gáz túlnyomórészt szén-monoxidot és hidrogént tartalmaz, tekinthető szintézisgáznak. A szintézisgáz vegyipari alkalmazhatóságát elsődlegesen a H_2/CO aránya határozza meg. Ez optimális esetben az előállítani kívánt termék függvényében 1 és 2,1 közötti érték [23].

A pirolízis során keletkező szennyezőanyagok

Az alábbi fejezetben a szakirodalomban általam fellelt hasonló vizsgálatokkal foglalkozó tanulmányokat mutatom be röviden. Czajczyńska és munkatársai 2020-ban hulladék gumiabroncsok pirolízisét három különböző hőmérsékleten (400, 500 és 600 °C) hajtották végre, majd a kapott termékeket megvizsgálták a környezeti összetevőkre, például a légkörre, a hidroszférára, a talajra és a bioszférára gyakorolt hatásuk összefüggésében. Különös figyelmet fordítottak a kén tartalmú vegyületekre és a nehézfémekre, illetve ellenőrizték a folyékony frakció szerves összetételét. A képződő folyadékban és a szilárd termékben viszonylag alacsony a nehézfém koncentráció, emiatt felhasználásukkor nem jelentenek környezeti kockázatot. Különös figyelmet fordítottak a H_2S -re, amelynél a mért koncentráció meghaladta az alkalmazott módszertan 500 ppm kimutatási határát, és várhatóan elérte a 3,8 m/m%-ot (a pirolízistermékek kéneloszlása alapján) [2].

Lányi és munkatársai 2015-ben gumiabroncs és gumi granulátum pirolízisét vizsgálták. Minden esetben két kísérletet végeztek el, egy-egy alkalommal 300-600 kg közötti hulladék mennyiségre. A pirolízis időtartama 250-530 perc között, 210-390 °C hőmérsékleten és 75-150 bar nyomáson. Mivel a gumik esetében a kén jelen van, mint vulkanizálószer, így a vártnak megfelelően a gázelemzés során kimagasló értékeket kaptak a H_2S mennyiségére a granulált gumi ($\sim 8,4 \times 10^4$ mg/m³) és gumiabroncs ($\sim 3,1 \times 10^4$ mg/m³) esetén is. A képződő folyadék vizsgálata során mind a két féle gumi esetében a többi értékhez képest kiugróan magas értékeket detektáltak a PAH esetében. A pirolízis során detektált PAH-ok értéke az általános gumi keverékekénél meghaladja a 600 mg/ml-et és a granulált gumi esetén a kimutatott mennyiség nagyobb volt, mint 1000 mg/ml. A gumiabroncs és gumigranulátum pirolízise során keletkező szilárd termék kén tartalmát megvizsgálva jelentős, 2-3 m/m% közötti értékeket kaptak [3].

3 Célkitűzés

Polimertechnológiára specializálódott hallgatóként sokat foglalkoztam az elasztomerek csoportjával. Köztudott, hogy a gumiabroncsok mennyisége rohamosan növekszik, mégis a világ számos országában továbbra is csupán deponálásra kerül a gumiabroncs hulladékok nagyobb része.

A pirolízis egy ígéretes hasznosítási megoldás, viszont a gumiabroncsok tulajdonságaiból adódóan jelenleg a technológia nem gazdaságos. Éppen ezért hosszútávú terveim között szerepel a gumiabroncsok pirolízisében rejlő lehetőségek kutatása és olyan megoldások kikísérletezése, amelyek pozitívan befolyásolhatják a technológia alkalmazását. Megoldás lehet például a pirolízis termékek olyan felhasználási módjainak kutatása, ahol a kén jelenléte nem okoz problémát vagy olyan beiktatható technológiai lépcsők alkalmazása a pirolízis során, mellyel a termékek kéntartalma csökkenthető vagy bizonyos termékekben, termékekben összpontosítható.

A dolgozat elkészítése során egyik célom olyan laboratóriumi pirolizáló rendszerek összeállítása volt, melyekben általam szabályozható körülmények között vizsgálható a gumiabroncs hulladékok pirolízise. Két eltérő rendszert kialakítva a dolgozat keretein belül célom volt vizsgálni a hőmérséklet, alapanyag konverzióra, kén megoszlásra, a képződő gáz összetételére és a termékek morfológiájára gyakorolt hatásait.

Ezen vizsgálatok eredményeivel kívántam megalapozni a hosszútávú terveimet.

4 A kísérletek bemutatása

Az alábbi fejezetben bemutatom az általam alkalmazott kísérleti rendszereket, mérési módszereket, illetve ismertetem az általam választott gumiabroncs minta tulajdonságait.

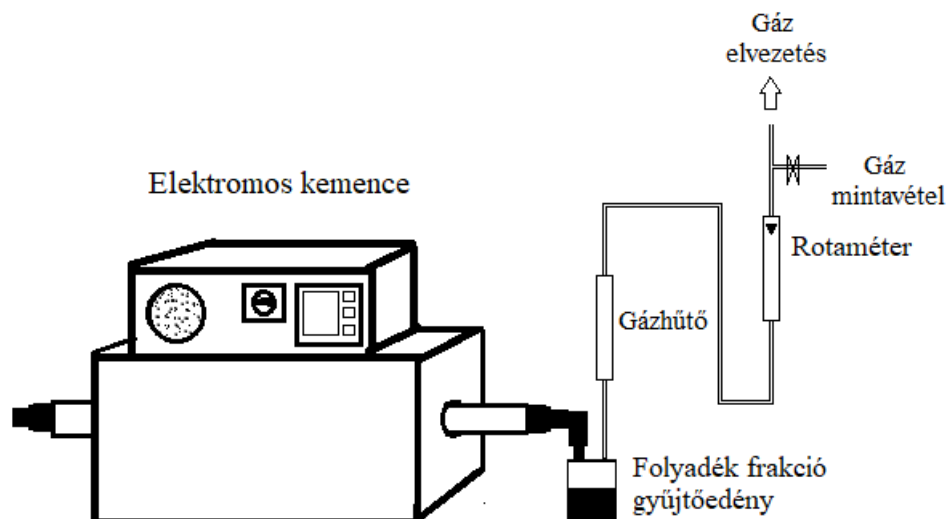
4.1 Kísérleti rendszerek

A kísérletek elvégzésére kétféle rendszert próbáltam ki, melyek között az alapvető különbség a reaktor közegében és a beadagolható anyag mennyiségében rejlett. Az egyik összeállítás esetén (statikus közegű rendszer) a reaktorba töltött anyaggal levegő is bekerült, amit a fűtés indítását követően képződő gázok szorítottak ki. Ezzel szemben a másik (áramló közegű) rendszerben állandó inert gázos öblítés üzemelt, viszont ez esetben lényegesen kisebb mennyiségű minta beadagolására volt lehetőség. Ezen rendszerben az inert gázt levegőre cserélve akár égetési kísérletek is megvalósíthatók.

Mivel a két rendszer eltérő paraméterekkel üzemel, egymás kiegészítésére jól használható.

4.1.1 Statikus közeges kísérleti rendszer

A pirolízis során az alapanyagokból keletkező gáz, folyadék és szilárd halmazállapotú termékek mennyiségének vizsgálatához egy olyan rendszer szükséges, melybe akkora anyagmennyiség adagolható be, amelyből (az esetleges veszteségekkel együtt is) mérhető mennyiségű termék keletkezik. A 2. ábrán látható az általam összeállított berendezés sematikus rajza. Az ebbe adagolt 30 ± 1 g alapanyagból további elemzésre alkalmas mennyiségben keletkeznek termékek.



2. ábra: A statikus közegű kísérleti rendszer sematikus rajza

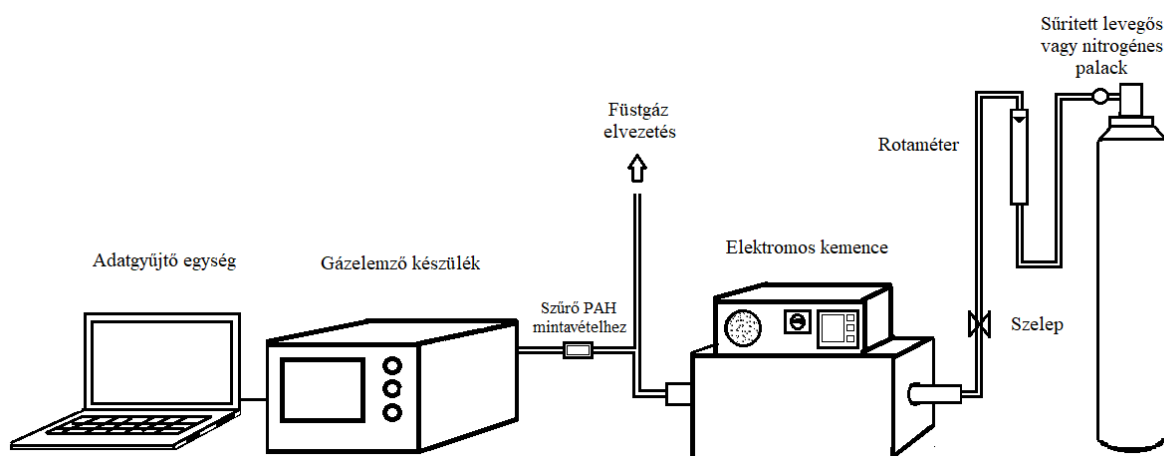
A rendszer működése röviden a következő. Minden mérés során 30 ± 1 g aprított gumiabroncsot mértem be egy hőálló acélból készült cső reaktorba. A kísérleteket $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ és a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on végeztem el egy $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig fűthető, Höker 350/900 típusú villamos csőkemencében, amely rendelkezik egy programozható hőmérsékletszabályozóval. A csőkemence egyik vége zárva volt, így a képződő gázok és gőzök a túloldalt tudtak távozni egy folyadékgyűjtő edény felé. A gyűjtőben kondenzálódott a folyadék egy része, majd a gázok a gyűjtő fölött elhelyezkedő gázhűtőbe érve és szobahőmérséklet alá hűlve további komponensek kondenzálódására nyílt lehetőség. Az itt lecsapódott folyadék visszacsorgott a gyűjtőbe, a gáz pedig haladt tovább egy rotaméter felé. Ezzel a gáz áramlási sebességét lehetett meghatározni. A kísérletek addig tartottak, amíg a gázképződés intenzitása a rotaméterrel detektálható szint alá csökkent. A rotaméter után egy kialakított mintavételi ponton keresztül lehetett megoldani a gázmintavételt.

4.1.2 Áramló közeges kísérleti rendszer

Ebben a rendszerben állandó közeg áramlást biztosít egy gázpalack, amely inert vagy oxidatív atmoszférát tud biztosítani a reaktorban. A fűtést ugyanazzal a kemencével valósítottam meg, mint az előző rendszerben, így annak érdekében, hogy az áramló közeg teljesen át tudja járni az anyagot, a minta mennyiségét jelentősen csökkenteni kellett, illetve egy másik fontos szempont is közrejátszott a minta mennyiség limitálásánál. A rendszer túlsó végén, ahol a gázok elvezetése történt, egy Horiba PG250 füstgáz elemző, és a hozzá tartozó

mintaelőkészítő által pontosan beállítható részgázáram elszívás történt. Ebből a leválasztott gázáramból egy üvegszálás szűrő segítségével kívántam felfogni a reaktorból távozó szilárd szennyezőket további elemzések céljából. Mivel a füstgáz elemző méréshatára szén-monoxid esetén 3000 ppm, és a hosszabb idejű méréshatár túllépés jelentősen csökkenti a detektor cella élettartamát, a beadagolt minta mennyiségét 30 ± 1 mg-ra kellett csökkenteni. Ezáltal a pirolízis során képződő gáz CO tartalma olyan mértékben hígulni tudott az áramló közeggel, hogy minden esetben méréshatáron belül maradt ez az érték. A füstgáz elemző az elszívás mellett alkalmas a gáz O_2 , CO, CO_2 , SO_2 és NO_x tartalmának vizsgálatára, így ezen információk is kinyerhetők a kísérletből.

A rendszerben 650, 700, 750, 800, 850 és 900 °C-on végeztem kísérleteket, melynek a menete a következő volt. Egy szelep és egy rotaméter segítségével beállítottam a közeg áramlási sebességét, erre az előzetes tapasztalatok [24] alapján a $160 \text{ dm}^3/\text{h}$ volt a megfelelő. Amikor a kemence elérte a beállított hőmérsékletet, a reaktor elszívás felőli részét megbontva a közeggel ellenáramban betoltam a mintát a fűtött zónába, majd a rendszert visszazárva lezajlott a reakció, a képződő bomlástermékeket a közeg magával ragadta és kivitte a reaktorból. A folyamatosan kiáramló gázból a gázelemző által 0,4 l/perc sebességgel elszívásra, majd elemzésre került részgázáramból a szilárd szennyezők is leválasztásra kerültek. A rendszer vázlatos kialakítását tartalmazza a 3. ábra.



3. ábra: Az áramló közeges kísérleti rendszer vázlatrajza

4.2 Vizsgálati módszerek bemutatása

Annak érdekében, hogy a lehető legjobban megismerjem a gumi pirolízis során lejátszódó folyamatokat, az alapanyagot és a képződő termékeket számos vizsgálatnak vetettem alá, melyek rövid leírása a következőkben olvasható.

Nedvességtartalom meghatározás

Az alapanyag nedvességtartalmának meghatározását az „MSZ EN 14774:2010 - Szilárd bio-tüzelőanyagok. A nedvességtartalom meghatározása. Szárítószekrényes módszer.” című szabvány alapján egy Mettler Toledo HB43-S Halogen nedvességtartalom meghatározó berendezéssel végeztem el 105 °C-on tömegállandóságig történő szárítással.

Hamutartalom

A hamutartalom meghatározását a „MSZ EN 14775:2010 Szilárd biotüzelőanyagok. A hamutartalom meghatározása.” című szabvány alapján hajtottam végre egy HK-45/12-V típusú izzítókemencében. 815 °C-on tömegállandóságig hevítve a bemért mintát, a tömegveszteség alapján a hamutartalom számítható.

Elemi összetétel

A szilárd és folyékony halmazállapotú minták elemi összetételének (karbon, hidrogén, nitrogén, kén) meghatározása egy Carlo Erba EA1108 típusú elemanalizátor segítségével történt. A bemért mintát vanádium-pentoxid jelenlétében a berendezés mintaadagolója a 900°C-ra fűtött reaktorcsőbe juttatja. Itt a nagy hőmérséklet és az oxidáló közeg jelenléte révén a minta elég, így minden szerves komponens égésterméké alakul. Hélium vivőgáz segítségével a képződő gáz halmazállapotú égéstermékek oxidáló és redukáló zónákon való átáramoltatása után kromatográfiás oszlopra kerülnek, ahol CO₂, H₂O, N₂, SO₂ komponensekre válnak szét. Ezek észlelése hővezetőképességi detektorral történik. A komponensek mennyisége arányos az alapanyag karbon, hidrogén, nitrogén és kén tartalmával.

A következő képletet alkalmazva a kiszáritott minta mért karbon-, hidrogén-, kén-, nitrogén- és hamutartalma alapján az oxigéntartalom meghatározható az 1. egyenlet szerint.

$$O = 100 - (C + H + N + S + \text{Hamu}) \quad (1.)$$

ahol:

<i>O</i>	-	a minta oxigéntartalma [m/m%]
<i>C</i>	-	a minta karbontartalma [m/m%]
<i>H</i>	-	a minta hidrogéntartalma [m/m%]
<i>S</i>	-	a minta kéntartalma [m/m%]
<i>N</i>	-	a minta nitrogéntartalma [m/m%]
<i>Hamu</i>	-	a minta hamutartalma [m/m%]

Égéshő meghatározás

A szilárd és folyadék minták égéshőjének (Higher Heating Value, HHV) meghatározását az „MSZ 24000-5:1978 Szenek laboratóriumi vizsgálata. Az égéshő meghatározása és a fűtőérték kiszámítása” és az „MSZ EN 14918:2010 Szilárd bio-tüzelőanyagok. A hőérték meghatározása.” szabvány alapján egy Parr 6200 típusú izoperibolikus bombakaloriméterrel végeztem el. A berendezés a minták égéshőjét egy ismert tömegű és égéshőjű kalibrálóanyag (benzoesav) elégetéséből felszabaduló hőmennyiség összehasonlítása nyomán számítja ki.

A száraz gázkeverék égéshőjét a gázösszetételes vizsgálatok során az alkotók égéshője és a gázösszetétel ismeretében matematikai úton végeztem el a 2. egyenlet alapján.

$$HHV = \sum_{i=1}^n X_i \cdot HHV_i \quad (2.)$$

ahol:

HHV - égéshő [MJ/m³]

x - az egyes komponensek aránya

Derivatográfus vizsgálat

A derivatográfus vizsgálat egy olyan összetett termikus elemzési módszer, amely során az egy vagy több komponensből álló rendszerekben a vegyületek között végbemenő kémiai reakciók és fizikai átalakulások feltárása a cél. A derivatográfus mérés során rögzített görbék, azaz a derivatogram segítségével nyomon követhetjük az emelt hőmérsékleten vagy a hőmérséklet növelésével kiváltott folyamatokat, mint például a dehidratáció, az illó kiválás, az égés stb. Ezek alapján betekintést kapunk a bemért mintában lejátszódó bomlási és átalakulási folyamatok hőmérséklet intervallumáról és az átalakulások sebességéről is [25].

Amikor a minta hőmérséklet hatására bekövetkező tömegváltozást ábrázoljuk, akkor a termogravimetria (TG) görbét kapjuk. Ez a tömegváltozás egyszerű függvénye, amelyet tovább deriválva a differenciál termogravimetria (DTG) görbét kapjuk. Ezt a TG görbék kiértékelésének kiegészítéseként tesszük, mivel ahol a TG görbének inflexiós pontja van, ott a DTG görbén csúcs jelentkezik. Ez alapján következtethetünk a tömegcsökkenés sebességére, amely a csúcs kezdeti szakaszán gyorsul, majd pedig lassul, illetve a vízszintes szakaszon közel monoton megy végbe. A differenciál termikus analízis (DTA) görbe felvételéhez a derivatográf kemencéjében a vizsgálandó anyag mellett egy másik téglában inert anyag van elhelyezve. A készülék a minta és az inert anyag hőmérsékletét méri differenciál termoelemmel, mellyel meghatározható az a hőmennyiség, amely a vizsgálandó anyag hevítésekor a hőtartalom-változással járó fizikai és kémiai folyamatok miatt felszabadul, illetve elnyelődik a vizsgálati

rendszerben. A görbe a minimuma felé endoterm, a maximuma felé pedig exoterm folyamatokra utal [25].

A mérések során egy MOM Derivatograph-C termoanalitikai mérőberendezést használtam, 1200 °C-ig történő felfűtéssel, melyhez 10 °C/perc fűtési sebesség társult. A mérésekhez 30 ± 2 mg mintát mértem be, majd a vizsgálatot elvégeztem oxidáló és inert atmoszférában is, modellezve az anyag égését és pirolízisét.

Gázösszetétel vizsgálat

A statikus közegű mérések során a gázképződés kezdetétől számítva 10 percenként gázmintát vettem, amit egy TCD és FID detektorral szerelt Dani Master GC készülékkel vizsgáltam meg. A készülék az alábbi komponensek pillanatnyi koncentrációjának meghatározására alkalmas: nitrogén (N_2), szén-dioxid (CO_2), oxigén (O_2), szén-monoxid (CO), hidrogén (H_2), kén-hidrogén (H_2S), metán (CH_4), etán (C_2H_6), etén (C_2H_4), propán (C_3H_8), propén (C_3H_6), acetilén (C_2H_2), izobután (C_4H_{10}), bután (C_4H_{10}), cisz-2-butén (C_4H_8), 1 butén (C_4H_8), izobutén (C_4H_8), transz-2-butén (C_4H_8), pentán (C_5H_{12}), 1 pentán (C_5H_{10}), hexán (C_6H_{14}).

A felsorolt komponensek elválasztásáról a TCD detektor esetén 2 db Restek RT-Q-Bond (30 m x 0,32 mm x 10 μ m és 15 m x 0,53 mm x 20 μ m) oszlop és egy Restek RT-Msieve 5A (30 m x 0,53 mm x 50 μ m) oszlop soros kapcsolása a FID detektor esetén pedig egy Restek Rt-Alumina BOND/ Na_2SO_4 (30 m x 0,53 mm x 10 μ m) kolonna gondoskodott.

Emissziós tényező

Mivel a füstgáz elemző berendezések gyakran a koncentrációt ppm-ben vagy V/V%-ban fejezik ki, ezért szükség van ezen értékek mg/m^3 -be való átszámítása, amelynek menetét a 3. egyenletben a CO példáján keresztül szemléltetem [26].

$$CO \left[\frac{mg}{m^3} \right] = CO [ppm] \cdot A \left[\frac{mg}{m^3 \times ppm} \right] \quad (3.)$$

Normál körülmények között (0,1013 MPa nyomáson és 0 °C hőmérsékleten) az A együttható segítségével a füstgázelemző által mért koncentrációt (ppm) átszámíthatjuk tömegkoncentrációvá (mg/m^3). Ezen együttható kiszámítása a 4. egyenlet alapján történik [26]:

$$A = \frac{M}{V} ; \left[\frac{g}{dm^3} \right] \quad (4.)$$

ahol:

M - adott komponens moláris tömege [g/mol]

V - 1 mol anyagmennyiségű "normál állapotú" gáz térfogata $22,41 \text{ dm}^3$

Adott szennyezőanyagra vonatkoztatva az emissziós tényezőt a 5. egyenlet alapján számítottam ki [28].

$$w_z = \frac{Q \cdot c_{z,\text{átlag}} \cdot \tau}{m_{\text{minta}}} = \frac{[mg \text{ gázzennyező}]}{[g \text{ elégetett minta}]} \quad (5.)$$

ahol:

Q - az égési levegő áramlási sebessége [m^3/s]

c_z - z füstgáz komponens kibocsátási koncentrációjának 5 perces átlaga [mg/m^3]

m - csónakba behelyezett minta tömege [g]

τ - mintavétel ideje (5 perc) [s]

Továbbá szükségessé vált a levegőtényező számításos úton történő meghatározásra, amelyet a tényleges és a sztöchiometrikus keverék elméleti levegőmennyiségéből számítottam ki [27, 28]. A levegőtényezőt a füstgázelemzés során kapott összetételből a 6. egyenlet alapján határoztam meg [29-31]:

$$n = \frac{N'_{2,e}}{N'_{2,e} - \frac{79}{21} \cdot \left(O'_{2,e} - \frac{CO'_e}{2} \right)} \quad (6.)$$

ahol:

$N'_{2,e}$ - az elemzett füstgáz nitrogéntartalma [V/V%]

$$N'_{2,e} = 100 - \left(CO'_{2,e} + O'_{2,e} + CO'_e \right) \left[\frac{V}{V} \% \right]$$

$O'_{2,e}$ - az égéstermékek füstgázelemző berendezéssel mért komponense [V/V%]

$CO'_{2,e}$ - az égéstermékek füstgázelemző berendezéssel mért komponense [V/V%]

CO'_e - az égéstermékek füstgázelemző berendezéssel mért komponense [V/V%]

Pásztázó elektronmikroszkópia

A pásztázó elektronmikroszkópokat (Scanning Electron Microscope, SEM) többek között elektronforrás, objektív lencse, detektorok és mintatartó alkotja. A pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálat során egy gyorsított, erősen fókuszált elektronsugár vákuumban pásztázza végig a minta egy meghatározott területét, hogy abból elektronokat gerjesszen. Az elektronokat általában 1-30 keV közötti energiaszintre gyorsítják fel, majd egy elektromágneses elven működő lencse fókuszálja őket. A mérési pontokból származó lokalizált elektronemisszió jeleket érzékeli egy vagy több detektor és feldolgozást követően az elektronsugár mozgásának függvényében szinkronizálva kapunk eredményt [32-33].

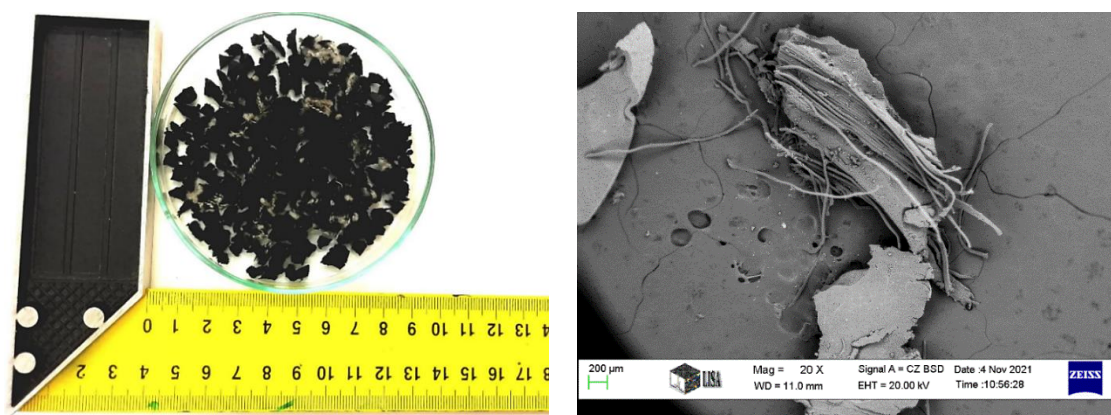
A vizsgálatok egy Zeiss EVO MA10 típusú, EDAX szondával felszerelt pásztázó elektron mikroszkóppal készültek a Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetben.

Policiklusos aromás szénhidrogének vizsgálata

Az áramló közegű rendszerben a kvarcszálás szűrőkön jelenlévő policiklusos aromás szénhidrogének vizsgálatát a Kémiai Intézetben végezték. A vizsgálatok során a szűrő mintákhoz 10 ng/μl térfogatú deuterált PAH kísérő standard (20 ng/μl) adódott hozzá. A száradást követően 10 ml n-pentánban 30 percig ultrahangos fürdőben vettek részt a minták, majd nitrogén áramban nagyjából 1 ml-re lettek töményítve az oldatok. Ezekhez 10 μl térfogatú benzofenon belső standard (20 ng/μl) került hozzáadásra. A vizsgálatok egy Restek Rxi-5MS (30m x 0,25 mm x 0,25 mm) kolonnán egy Agilent 5975C típusú tömegszelektív detektorral felszerelt Agilent 7890A típusú gázkromatográffal hajtottam végre. Minden mintából 1 μl-t használtunk fel nyomáspulzusos splitless injektálási módban. A vivőgáz 30 cm/s-os áramlási sebességű hélium gáz volt. Az injektor belső hőmérséklete 300 °C, az ionforrása 230 °C és a kvadрупól hőmérséklete 150 °C volt.

4.3 Alapanyag

A kísérletek során 5-10 mm szemcseméretű aprított gumibroncsot használtam, melyet a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet munkatársai bocsátottak rendelkezésemre. Mint ahogy a 4. ábrán is látható az alapanyag alaplátrixa a gumi volt, amely tartalmazott kis mennyiségben acél szálakat, illetve textilt, ami a 4. ábra SEM felvételén tekinthető meg.



4. ábra: Aprított autógumiról készült felvételek (balra 90 mm átmérőjű Petri-csészében, jobbra SEM felvétel 20×-os nagyításban)

Az aprítással előkészített gumiabroncs általam mért paramétereit a 2. táblázat tartalmazza. Az egyik legfontosabb paraméter a pirolízist követő felhasználás szempontjából a kén tartalom, ami a termikus hasznosítások esetén jelentős, 1,2 m/m%, így erre különös figyelmet kell fordítani minden további felhasználási mód során.

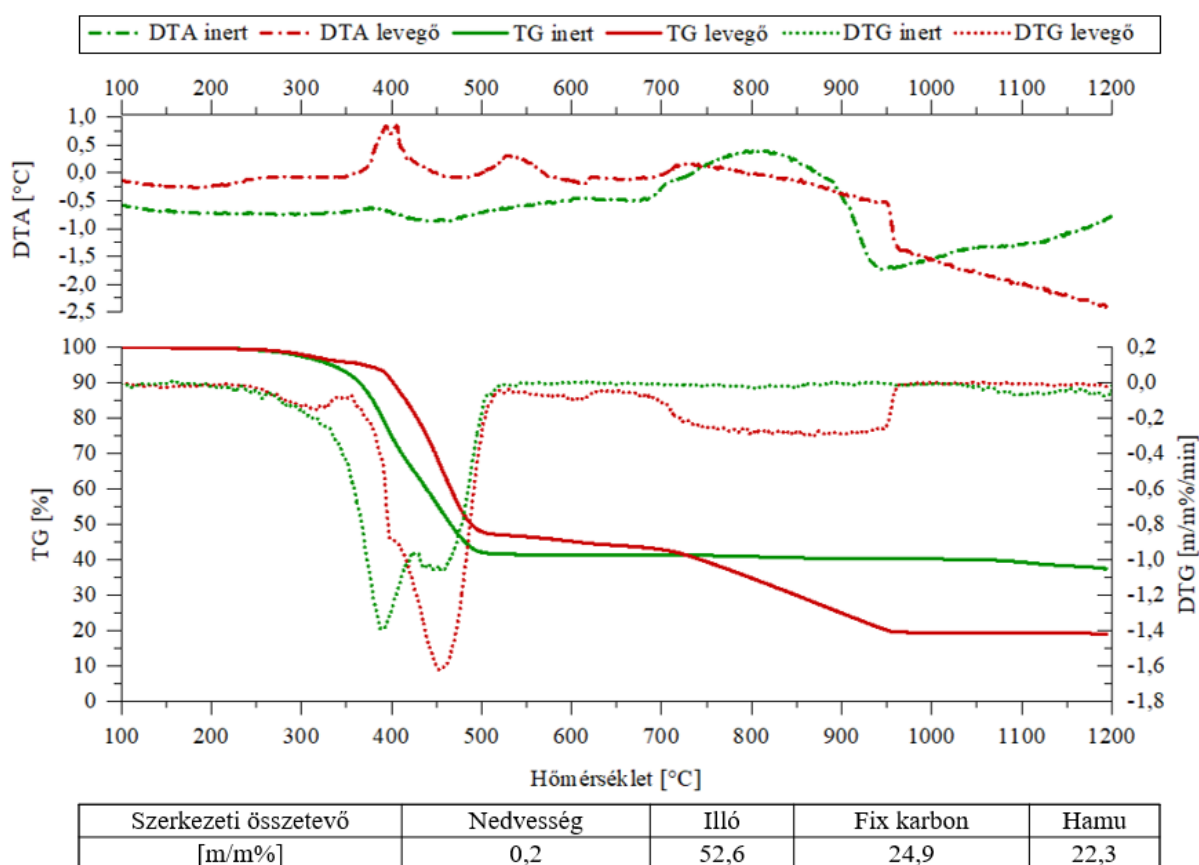
2. táblázat: A gumi alapanyag elemi összetétele, hamu- és nedvességtartalma, égéshője

Minta neve	Elemi összetétel [m/m%]					Hamutartalom [m/m%]	Nedvesség-tartalom [m/m%]	Égéshő [MJ/kg]
	C	H	N	S	O			
Hulladék gumiabroncs	78,1	6,9	0,5	1,2	5,4	8,6	0,5	38,3

A 5. ábrán az alapanyag derivatográfus vizsgálata során kapott tömegváltozást (TG), a tömegváltozás sebességét (DTG), illetve a differenciál termikus analízis (DTA) görbét láthatjuk inert (nitrogén) és oxidatív (levegő) atmoszférában. Az alapanyag a szerkezetében kötött vizet nem tartalmaz, a 150 °C-os kemencehőmérséklet eléréséig csak 0,2% volt a minta tömegcsökkenése. Mind az inert, mint az oxidatív közegű mérés során a legintenzívebb tömegcsökkenés kb. 300-tól 500 °C-ig volt tapasztalható, ez az intenzív illó kiválás (a hő hatására könnyebben mobilizálható molekulák távozásának) szakasza. Ebben a hőmérséklet intervallumban egy dupla csúcs jelentkezett, amely a textil adalék és a gumi alapmátrix különböző módon lezajló bomlására utal. Az inert atmoszférában végzett vizsgálathoz nagyobb mennyiségű textilt tartalmazó szemcséket használtam, így a két mérést összehasonlítva, az első csúcs a textil, a második pedig a gumi bomlását jelöli, amely nagyobb hőmérsékleten megy végbe. Oxidatív közegben a DTA görbe szerint 370 °C-on gyulladnak be az illók, amelyet egy jelentős exoterm csúcs mutat. Az inert atmoszférás DTG görbe alapján az illó kiválás 525 °C környékén befejeződik, ezen hőmérsékletig távozik az alapanyag közel 53%-a. Ezt követően egy nagyon lassú tömegcsökkenés veszi kezdetét, melynek során a szilárd formában maradt karbon váz lassan bomlani kezd. Ezzel párhuzamosan megvizsgálva az oxidatív közegű mérés DTA görbét, két exoterm csúcs is látható (500-600 °C és 700-950 °C között). Ebből arra lehet következtetni, hogy az égés lassan, hosszan elnyújtva zajlik le, így feltételezhető, hogy egy valós rendszerben kivitelezett pirolízis is lényegesen hosszabb időt fog igénybe venni, mint pl. egy könnyen bomló műanyag hulladék vagy biomassza pirolízise. Inert közegben az illó kiválás 525 °C-on véget ért, viszont a kiégés esetén tapasztalt lassú folyamatok miatt is a pirolízis hőmérsékletét ettől lényegesen nagyobbra érdemes választani. A két közegben végzett vizsgálat TG görbéit összehasonlítva inert közegben az alapanyag több, mint 50%-a átalakítható más

halmazállapotú termékekké. Ha figyelembe vesszük, hogy oxidatív közegben, a minta elégetése után 22%-nyi hamu maradt vissza, inert közegben az 1200 °C elérésekor még legalább 20%-nyi anyagmennyiség nehezen bontható karbonváz formájában maradt meg.

A DTA görbék összehasonlításánál meg kell jegyezni, hogy 700 és 900 °C között az inert vizsgálat esetén egy jelentős exotermnek tűnő csúcs látható, nagyobb, mint amit a minta égése eredményezett. Mivel a TG és DTG görbéken nem utal semmi tömegváltozásra, illetve nem következhet be exoterm fázisátalakulás, ez a jelenség a készülék kialakításából adódik. Azokban az esetekben, amikor a derivatográf munkaterébe valamilyen közeget áramoltatnak be, nagyobb hőmérsékleten a DTA görbe fals adatokat szolgáltat, ahogyan az 5. ábrán is látható. Az oxidatív közeg jelen van a készülékben, nincs szükség az áramoltatására, így az alkalmazott készüléknél csak az inert atmoszféra alkalmazása esetén áll fenn a leírt jelenség.



5. ábra: Aprított gumiabroncs minta derivatogramja inert és oxidatív atmoszférában, illetve az alapanyag derivatogramok szerinti összetétele

5 Eredmények bemutatása

A következő fejezetben részletesen bemutatom az általam elvégzett vizsgálatok eredményeit és azok következtetéseit.

5.1 Pirolízis kísérletek

5.1.1 Anyagmérleg

Az áramló közegű rendszerbe adagolható minta mennyisége olyan kicsi, hogy csak a visszamaradó szilárd anyag mennyiségét lehetett meghatározni, ezért a statikus közegű rendszerben végzett kísérletek alapján készítettem az anyagmérleget. Ezt a 3. táblázat tartalmazza. Megfigyelhető, hogy a hőmérséklet növelésével a koks és az olaj frakció mennyisége csökkent, míg a gázfrakció aránya növekedett. Ez megfelel a szakirodalomban fellelhető adatoknak [14, 20], ugyanis a nagyobb hőmérsékleten mind a szilárd, mind a folyékony halmazállapotú szénhidrogének tovább bomlanak gáz halmazállapotú komponenseket eredményezve.

3. táblázat: A pirolízis termékek megoszlása

Pirolízis hőmérséklete [°C]	700	900
Szilárd maradék [m/m%]	52,3	38,5
Képződő folyadék [m/m %]	20,0	13,0
Képződő gáz [m/m %]	27,7	48,5

5.1.2 Elemmérleg

Az elemmérleg elkészítéséhez szükséges volt a pirolízis során képződő és visszamaradt anyagok összetételének vizsgálatára, melynek eredménye a 4. táblázatban tekinthető meg.

4. táblázat: A szilárd és folyékony halmazállapotú pirolízis termékek összetétele

Pirolízis termék	Szilárd maradék		Képződő folyadék	
Pirolízis hőmérséklete [°C]	700	900	700	900
C [m/m%]	75,09	75,71	83,48	81,68
H [m/m%]	0,35	0,29	8,75	9,95
N [m/m%]	0,79	0,11	<0,01	<0,01
S [m/m%]	2,11	1,85	0,50	0,50

Az alapanyag összetételét, az anyagmérleget és az egyes termékek elemi összetételét ismerve elkészítettem az elemmérleget (5. táblázat), amely megmutatja, hogy a reaktorba adagolt gumibroncs egyes elemeinek mennyiségét egységnyiinek tekintve, az milyen mennyiségben jelenik meg az egyes termékekben.

5. táblázat: Az elemmérleg

	Alapanyag	Szilárd maradék		Képződő folyadék		Képződő gáz	
Pirolízis hőmérséklete [°C]	-	700	900	700	900	700	900
C [%]	100	39,62	28,92	16,70	10,61	43,68	60,47
H [%]	100	0,13	0,13	1,74	1,34	97,99	98,53
N [%]	100	0,06	0,02	<0,01	<0,01	99,98	99,98
S [%]	100	0,74	0,74	0,10	0,07	98,45	99,19

Az elemmérleg szerint 700 °C-os pirolízist követően a bevitt karbon még közel 40%-a szilárd formában marad, ez további 10 %-kal csökken, ha a reakció hőmérsékletét 900 °C-ra növeljük. A hidrogén, a kén és a nitrogén már 700 °C-on is szinte teljes mértékben gáz fázisba kerül, viszont a kén már nagyon kis mennyiségben is komoly problémát jelenthet a termékek felhasználása során. A szilárd formában maradó mennyiségében nincs különbség a két hőmérsékletű pirolízis között, melynek oka az, hogy az a kén mennyiség, ami pirolízissel eltávolítható, már az alkalmazott hőmérsékletek alatt távozik az alapanyagból. Megfigyelhető, hogy nagyobb hőmérsékleten a képződő folyadékból is kerül át kén a gázfázisba.

5.1.3 Energiamérleg

A pirolízis során képződő termékek is rendelkeznek bizonyos energiatartalommal. A szilárd és folyékony termék mennyiségének mérése pontosan kivitelezhető volt a statikus kísérleti rendszerben, viszont a gázképződés nyomon követése nehézségekbe ütközött a lassú gáztermelődés miatt. A szilárd és folyékony termékek, illetve a kiindulási anyag égéshője meghatározható a már bemutatott Parr 6200 típusú izoperibolikus bombakaloriméterrel, ezt követően az energiamérleg felírása során az izolált rendszerbe történő energiamegmaradást vettem alapul. Feltételeztem, hogy a bemért mintaanyag energiatartalma és tömege megegyezik a pirolízis termékek energiatartalmának összegével. Ezt, és az anyagmérleget felhasználva készítettem az energiamérleget, melyet a 6. táblázat tartalmazza.

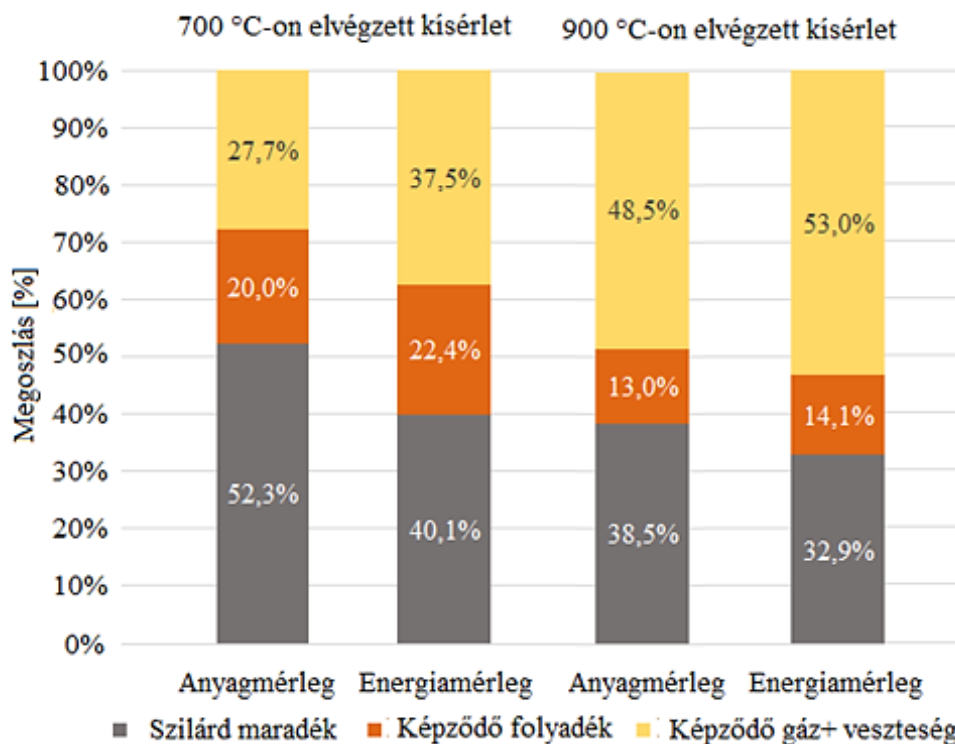
6. táblázat: Az alapanyag energiatartalmának megoszlása a pirolízis termékek között

Pirolízis hőmérséklete [°C]	Mért égéshő [MJ/m ³]		Energiatartalom [MJ]		Energiatartalom megoszlása [%]	
	700	900	700	900	700	900
Szilárd maradék	29,28	32,66	15,3	12,6	40,1%	32,9 %
Képződő folyadék	42,87	41,52	8,6	5,4	22,4%	14,1 %
Képződő gáz + vesztesség	-	-	14,4	20,3	37,5%	53,0 %

Az energiatartalom megoszlása (6. táblázat) a pirolízis hőmérsékletének növelésével megváltozott. Megfigyelhető, hogy a keletkező szilárd maradék és a képződő folyadék energiatartalma a hőmérséklet növelésével lecsökken, míg a képződő gázé megnő. A 700 °C-on elvégzett kísérlet energiamegoszlását tanulmányozva látható, hogy a termékek között a legnagyobb energiatartalommal a szilárd maradék rendelkezik (közel 40%), majd a hőmérséklet növelésével (az esetleges veszteségeket is figyelembe véve) a gáz energiatartalma a teljes energiatartalomnak több mint a felét teszi ki a szilárd maradék és a képződő folyadék rovására. Az alapanyag energiatartalma legkisebb mértékben a pirolízis olajban összpontosult mindkét kísérlet során.

A bemutatott jelenség oka a már fentebb említett hőmérséklet növelés által okozott nagyobb mértékű hőbomlásra vezethető vissza, ugyanis az alapanyag, illetve a szilárd és folyékony termékek nagyobb mértékű bomlásával nagyobb mennyiségű kémiai úton kötött energia lesz jelen gázhalmazállapotban.

Az anyag- és energiamérleg összehasonlítva a 6. ábrán tekinthető meg, mely szerint a mérlegek hőmérséklet növelés hatására bekövetkező változása összhangban van, viszont a változások nem ugyanolyan mértékűek.

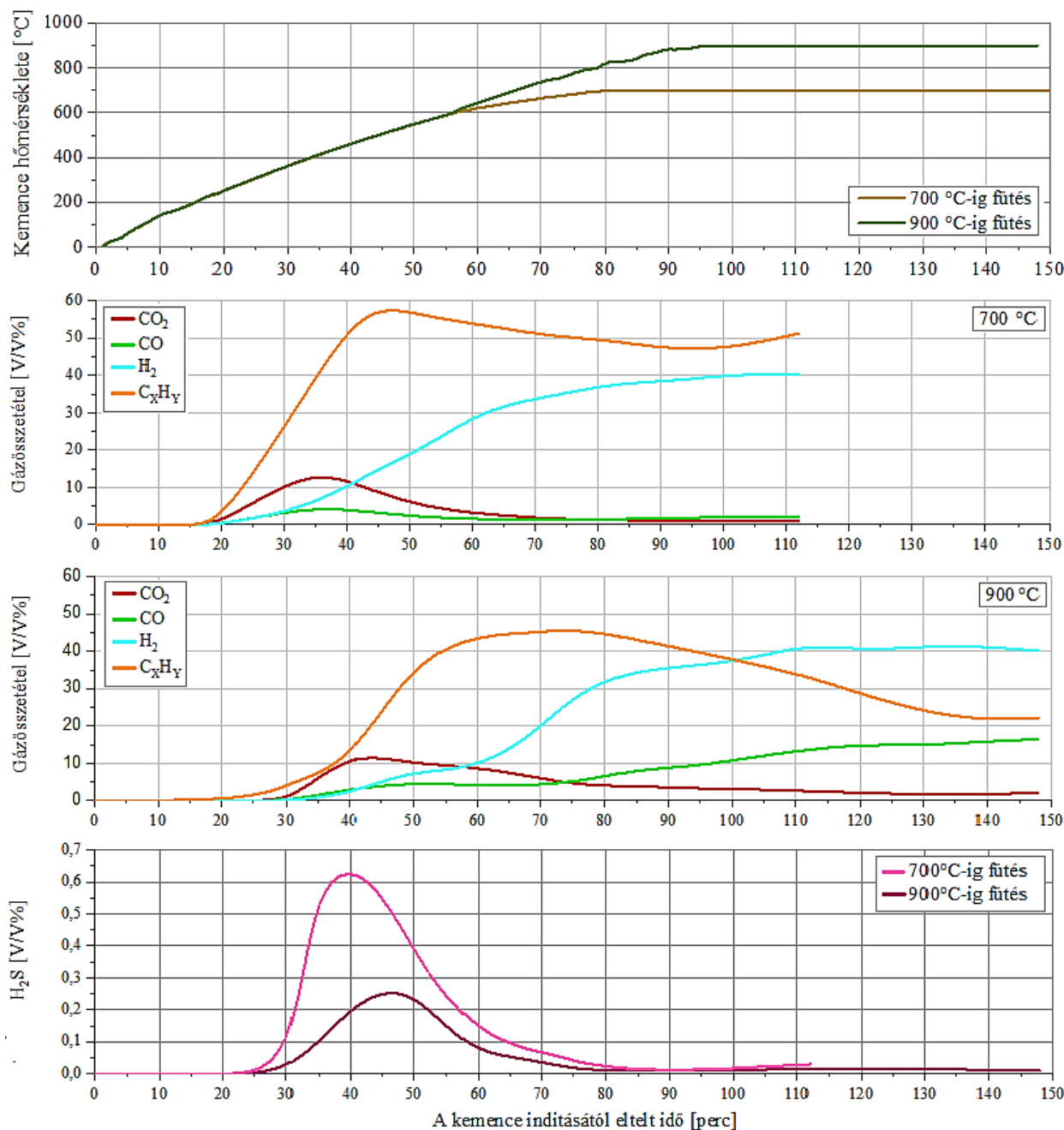


6. ábra: Az anyag- és energiamérlegek grafikus összehasonlítása

5.1.4 Gázösszetétel

A kísérlet során a kemence hőmérséklet és a gázösszetétel változása a 7. ábrán tekinthető meg. A derivatográfus mérésekkel (5. ábra) összhangban 250 °C környékén kezdődik meg az illó kiválás, amely során az anyag hőbomlása következtében illékony szénhidrogének távoznak az alapanyagból. 300-550 °C között történik a legintenzívebb tömegcsökkenés, ezen a szakaszon változik legnagyobb mértékben a gázösszetétel. Megfigyelhető, hogy első lépésben a szénhidrogének és a kénhidrogén mennyisége indul növekedésnek, majd a kénhidrogén képződés eléri a maximumát. Ez 350-550 °C közé tehető. A reaktorba zárt levegő miatt 400-600 °C között szén-dioxid képződés is várható, a szénhidrogének egy része a reaktorban maradt oxigén és a hőmérséklet hatására meggyullad, majd az oxigén elfogy, illetve a képződő gázok kiszorítják azt a reaktorból. A szénhidrogének képződésének maximuma 500 °C fölé tehető, amit hosszú lassú csökkenés követ. A szén-monoxid képződés a két véghőmérsékleten eltérő, ugyanis a 700 °C-on végzett pirolízis során a görbe hasonló tendenciát követ, mint a szén-dioxid esetén, azzal a különbséggel, hogy a CO harmada a CO₂ mennyiségének. 800 °C-ot elérve a CO 1 V/V% alatti mennyiségben lesz jelen. 900 °C-os véghőmérsékletet alkalmazva a CO mennyisége nem kezd csökkenni, hanem a szénhidrogének bomlása következtében (nagyjából 800 °C fölött) növekedésnek indul. Ennek oka egyrészt a szénhidrogének bomlása, másrészt

pedig a reaktorba zárt, oxigéntartalommal is rendelkező szilárd anyag további bomlása lehet. A folyamatban a hidrogén 400 °C környékén kezd képződni, majd mire a reaktor hőmérséklet állandósul, ezen komponens mennyisége is felvesz egy állandó értéket.



7. ábra: A reaktor hőmérséklet és a gázösszetétel időbeli változása pirolízis során

A termokémiai folyamatok során képződő gáz számos módon felhasználható, így a pirolízis gáz is többféle hasznosítással rendelkezhet. A két legjelentősebb felhasználási terület az energetikai hasznosítás, melyhez előnyös a szénhidrogének nagy mennyiségű jelenléte,

valamint a vegyipari alkalmazás, melyhez a H_2 és CO megfelelő aránya és kellően nagy mennyisége az elengedhetetlen. A 7. táblázatban a kétféle lehetőség szempontjából legfontosabb paraméterek szerepelnek. A vegyipari alkalmazások szempontjából fontos H_2/CO arány a $700\text{ }^\circ\text{C}$ -os pirolízis esetén nagyon távol esik az optimális 1-2,1 tartománytól [23], viszont $900\text{ }^\circ\text{C}$ -ra emelve a reaktor hőmérsékletet, az arány megközelíti az optimálist. Ami viszont az ilyen jellegű hasznosítás útjában áll, az a hidrogén és szén-monoxid összes mennyisége, ugyanis csak 30-40%-át teszi ki a gáznak, így a többi „szennyező” komponens jelenléte hátrányos. Emiatt ezen alkalmazási terület nem javasolt. Az energetikai hasznosítás szempontjából az éghető gázkomponensek jelenléte a meghatározó, $700\text{ }^\circ\text{C}$ -os pirolízis esetén ez átlagosan több, mint 70%, $900\text{ }^\circ\text{C}$ alkalmazásával, nagyobb, mint 60% volt. A gázösszetétel alapján meghatározott égéshő értékeket összehasonlítva az „MSZ 1648:2000 - Közszolgáltatású, vezetékes földgáz” c. szabványban meghatározott, földgáz esetén megszabott $31,00 - 45,28\text{ MJ/m}^3$ tartománnyal, a $700\text{ }^\circ\text{C}$ -os pirolízisből származó gáz beleesik ebbe a tartományba, a $900\text{ }^\circ\text{C}$ -os eredmény viszont kismértékben elmarad ettől (a kisebb szénhidrogén mennyiség miatt). Ezek alapján a gáz energetikai hasznosításra megfelelő.

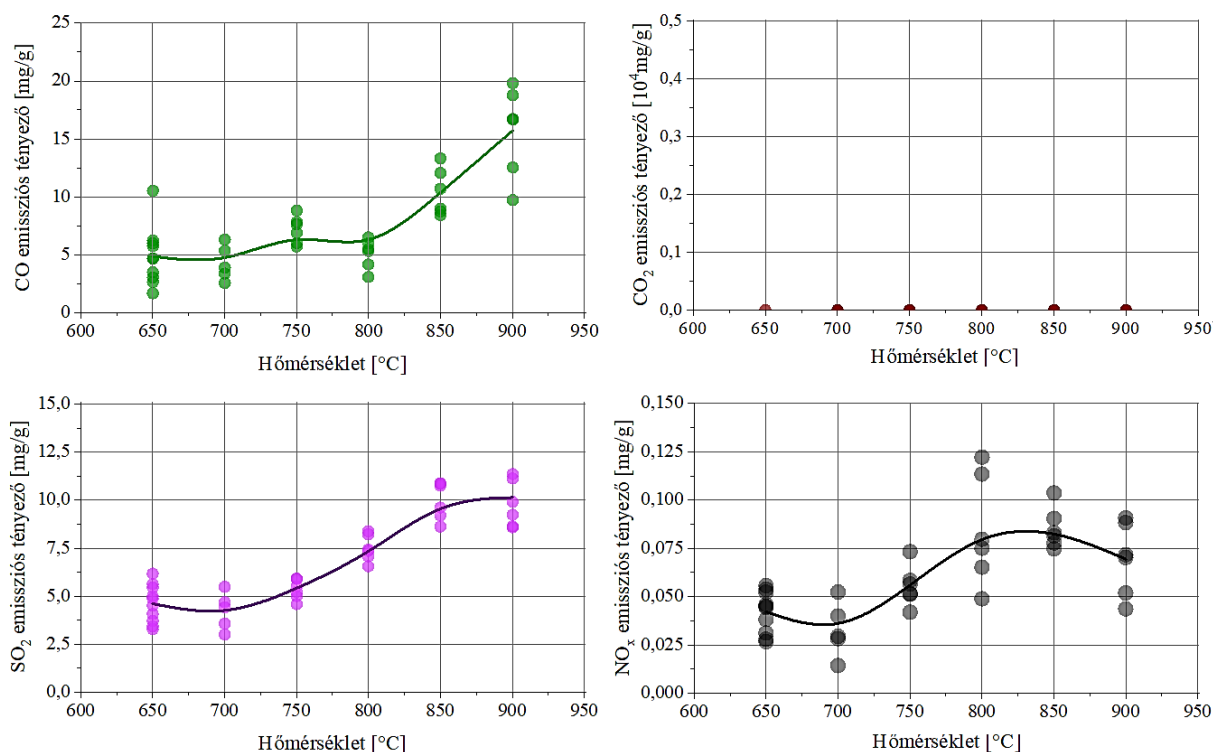
Meg kell jegyezni továbbá, hogy mindkét kísérletből származó gáz tartalmazott kénhidrogént, melynek mennyisége átlagosan 0,2 és 0,1 V/V% volt, ami mind a vegyipari, mind pedig az energetikai hasznosítás során problémát okoz.

7. táblázat: A képződő teljes gázmennyiség átlagos paraméterei

Paraméter	700 °C-os reaktor hőmérséklet	900 °C-os reaktor hőmérséklet
H_2 [V/V%]	26,27	28,90
CO [V/V%]	2,30	9,65
H_2/CO arány	16,56	2,78
C_xH_y [V/V%]	45,43	32,24
H_2S [V/V%]	0,2	0,1
Égéshő [MJ/m^3]	32,76	23,61

Az áramló közegű rendszerben az inert közeg (nitrogén) által hígított pirolízis gáz vizsgálható a már bemutatott Horiba PG 250 füstgáz elemzővel, a mintaáram szabályozott elszívása során pedig egyúttal lehetőség van a szilárd légszennyezők összegyűjtésére is további elemzésre. A füstgáz-elemző által detektált fontosabb gázkomponensek esetén az emissziós tényezők a 8. ábrán tekinthetők meg 650 és $900\text{ }^\circ\text{C}$ közötti pirolízis hőmérséklet alkalmazása során. A CO_2 és az NO_x változása a pirolízis szempontjából nem releváns, CO_2 esetén a készülék kimutatási határ alatti mennyiséget mutatott, az NO_x mennyisége pedig minimális volt.

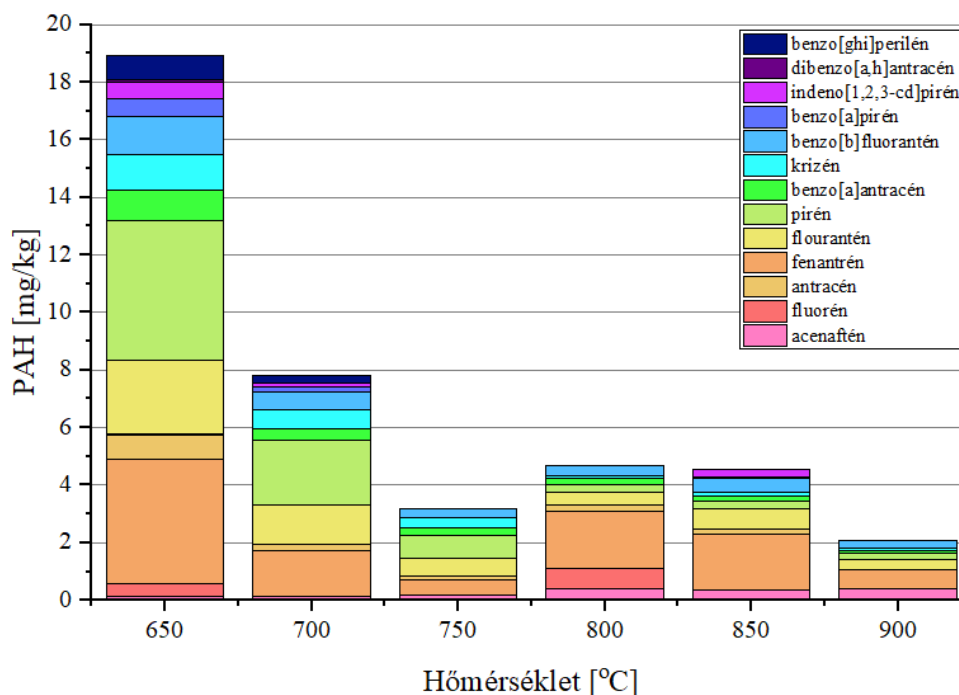
A CO és az SO₂ esetén viszont tendencia figyelhető meg, a pirolízis hőmérsékletét 800 °C-ig emelve a CO mennyisége stagnál, majd a hőmérséklet hatására lineárisan növekedni kezd. Az SO₂ megjelenése egy nem várt jelenség, ugyanis levegőtől elzárt és inert gázzal öblített körülmények között kénhidrogén jelenlétére lehet számítani, az SO₂ megjelenése nem jellemző. Ezzel szemben a füstgázelemző által szolgáltatott adatok szerint a mennyisége összemérhető a CO mennyiségével, és 700 °C fölött növekvő tendenciát mutatott.



8. ábra: Emissziós tényezők az áramló közeges kísérleti rendszerben nitrogén atmoszférát alkalmazva

5.1.5 Policiklusos aromás szénhidrogének vizsgálata a füstgázban

Az áramló közegű rendszerben végzett gázelemzéshez alkalmazott füstgáz elemző a mintát egy előkészítő egységen keresztül szívta el a kísérleti rendszerből, majd az elszívott gázáramot egy szűrőn átvezetve a policiklusos aromás szénhidrogének (PAH-ok) felfoghatók voltak. A mérési eredmények a 9. ábrán tekinthetők meg, mely alapján elmondható, hogy a hőmérséklet növelésével egyre kisebb mennyiségben lesznek detektálhatók ezen komponensek. Ennek oka a hőmérséklet növekedés hatására bekövetkező hőbomlás.



9. ábra: Pirolízis során keletkező policiklusos aromás szénvegyületek

650 és 700 °C-on a pirén, fenantrén és fluorantén keletkezik a legnagyobb mennyiségben, viszont a hőmérséklet növelésével 800 és 850 °C-on a fenantrén mennyisége kiemelkedő marad a többi komponens közül. Habár a pirolízis folyamata zárt térben játszódik le, és a gáz hasznosítása első sorban a közvetlen elégetés, az esetleges szivárgások vagy üzemzavarok esetén környezetbe jutó gáz jelentős egészségkárosító kockázatot jelenthet.

A PAH-ok által jelentet egészségügyi kockázat miatt számos szervezet foglalkozik azok környezetvédelmi besorolásával és szabályozásával. Ide tartozik például az Egészségügyi Világszervezet (WHO), az Európai Környezetvédelmi Ügynökség (EEA), az Amerikai Környezetvédelmi Ügynökség (EPA) és a Nemzetközi Rákkutató Ügynökség (IARC).

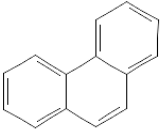
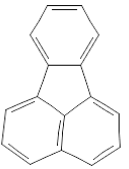
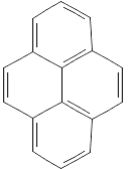
Az IARC a vegyületeket három kategóriába sorolja attól függően, hogy az adott anyag karcinogenitására a rendelkezésre álló kutatások alapján létezik e megfelelő mennyiségű bizonyíték állatok és/vagy emberek esetén. A kategóriák a következők [33]:

- 1: Rákkeltő;
- 2A: Valószínűsíthetően rákkeltő; 2B: Feltételezhetően rákkeltő és a
- 3: Az előző kategóriákba nem besorolható

Az EPA és az EU összeállított egy-egy 16 féle kiemelt kockázatú PAH-ból álló listát, amelyek nagy átfedést mutatnak, de vannak eltérések. Az EPA listáján jelen vannak 3 gyűrűs

PAH-ok is (például anaftalin, antracén és a fenantrén), míg az EU ezek helyett a 5-6 gyűrűs PAH-okat részesítette előnyben [33].

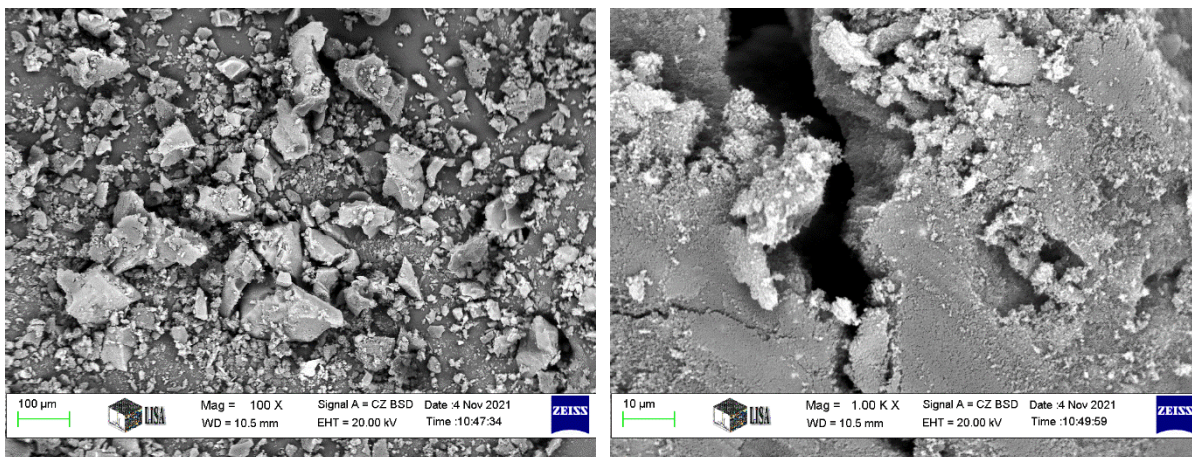
8. táblázat: A fenantrén, fluorantén és a pirén besorolása [34] [35]

Név	Szerkezet	IARC	EPA PAH	EU PAH	Megjegyzés
Fenantrén		3	IGEN	NEM	A kitettség a hiperurikémia (köszvény) kockázati tényezője lehet.
Fluorantén		3	IGEN	NEM	-
Pirén		3	IGEN	NEM	Bőrirritációt és elváltozás okozhat.

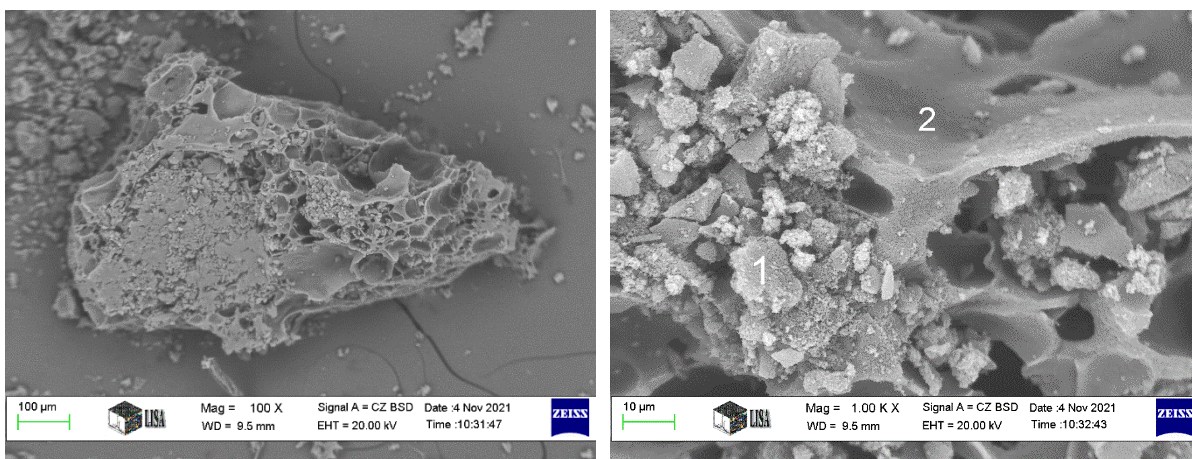
5.1.6 Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok

A pirolízis során visszamaradó szilárd anyag szerkezetének pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata segítséget nyújthat a hasznosítási mód kiválasztásában, továbbá a képződő gázzal távozó esetleges szilárd részecskék morfológiai vizsgálata információt szolgáltat a leválasztási technológia tervezéséhez. A 10. ábrán a 700, a 11. ábrán pedig a 900 °C-os véghőmérsékletű pirolízisből származó szilárd maradékok SEM felvételei tekinthetők meg.

Megfigyelhető, hogy az eredeti anyaghoz képest (3. ábra) a 700 °C-on végzett pirolízis után a felület viszonylag egyenletes marad, néhány nagyobb belső buborékra utaló jeltől eltekintve feltételezhető, hogy az anyag hőbomlása a külső felületen vette kezdetét és nagyrészt a felületen játszódtott le. Ezzel szemben a pirolízisre 900 °C-ot alkalmazva a szilárd maradék lyukacsos szerkezetűvé vált. Ez arra utal, hogy az anyag belsejében is nagymértékű bomlás zajlott le, a belül felszabaduló gázok eredményezhették a látott szerkezetet. Az ilyen jellegű szerkezet előnyös az aktív szénként vagy talajjavítóként történő kokszt hasznosítás során.



10. ábra: A statikus közeges rendszerben 700 °C-on végzett pirolízis során képződött koksz
balra 100×-os, jobbra 1000×-es nagyításban.



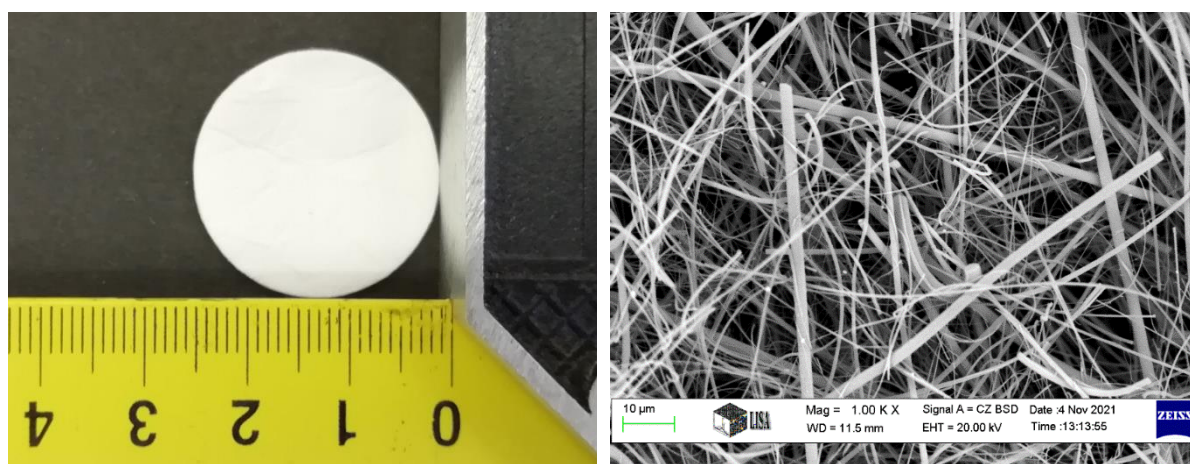
11. ábra: A statikus közeges rendszerben 900 °C-on végzett pirolízis során képződött koksz
balra 100×-os, jobbra 1000×-es nagyításban

A 11. ábrán megtekinthető 1000×-es nagyítású felvételen pontelemzést is végeztünk, annak érdekében, hogy rávilágítsunk a törmelék és az épen maradt váz összetételének különbségére. Ennek eredménye a 9. táblázatban szerepel. Az elemzés eredményével kapcsolatban megállapítható, hogy a törmelék nagyobb karbon és kén tartalommal rendelkezett, a vázban pedig nagy mennyiségben volt jelen a kalcium és az oxigén, melyet a kalcium-karbonát gumiipari alkalmazása magyaráz. Általában inaktív-félaktív töltőanyagként viselkedik, a nyerskeverékekbe adagolva javítja a kalanderezhetőséget és extrudálhatóságot [1]. A CaCO_3 bomlása 866 °C-on következik be [36], így a 900 °C-on végzett pirolízis során a felszabaduló CO_2 is hozzájárul a szerkezeten belüli üregek kialakulásához.

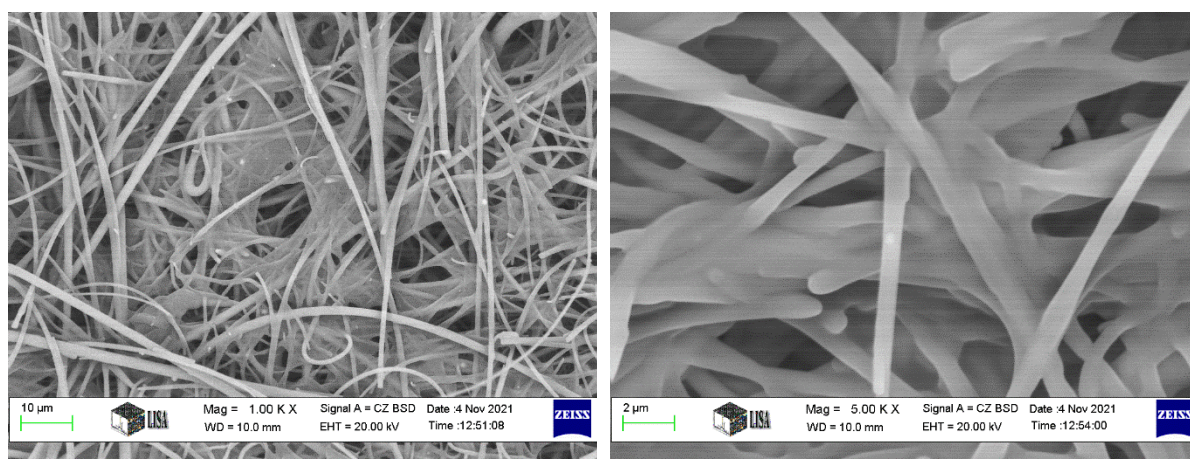
9. táblázat: A 11. ábrán látható 1000x nagyítású felvétel pontelemzése

Elem	1. pont [m/m%]	2. pont [m/m%]
C	81,21	73,79
O	1,72	8,15
Si	3,76	0,88
S	6,79	3,07
Ca	0,74	11,99
Zn	4,36	2,12

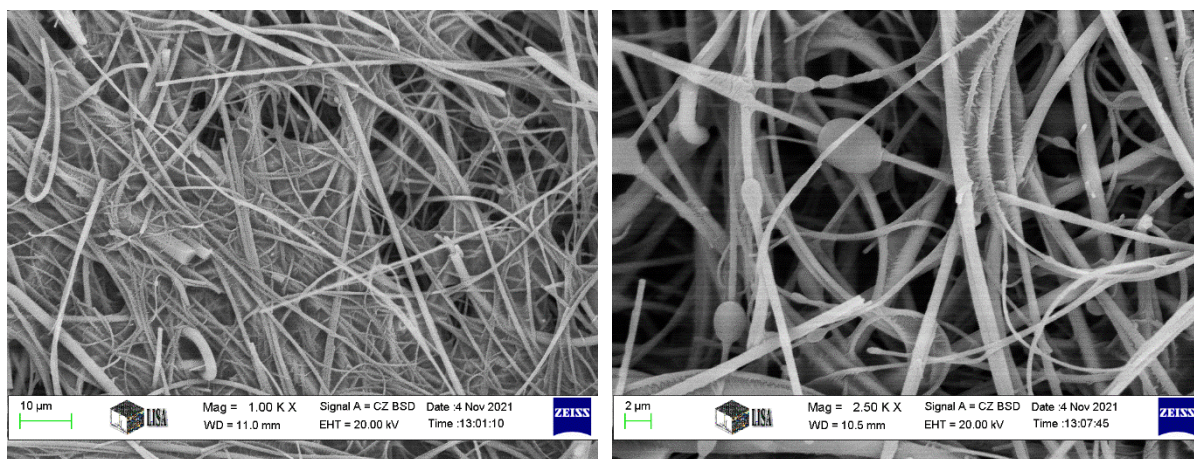
Az áramló közeges rendszerben a füstgázelemző mintaelőkészítője által elszívott gázáram a 12. ábrán látható szűrőn haladt keresztül, majd megvizsgáltam a 700 °C-os (13. ábra) és 900 °C-os (14. ábra) kísérlet során felfogott anyagokat.



12. ábra: A szűrő valós mérete (balra) és 1000×-es nagyításban (jobbra)



13. ábra: Az áramló közeges rendszerben 700 °C-on végzett pirolízist követően a szűrő
(balra) 1000×-es, (jobbra) 5000×-es nagyításban



14. ábra: Az áramló közeges rendszerben 900 °C-on végzett pirolízist követően a szűrő (balra) 1000×-es, (jobbra) 2500×-os nagyításban

A 13. és 14. ábrák felvételei alapján a szűrők nem tartalmaztak szilárd részecskéket, a szűrő szálai között szobahőmérsékleten pókhálószerűen kondenzálódó hosszú szénláncú szénhidrogén hártya látható, emellett 900 °C-on megjelennek nagyobb méretű, szálatat körbefolyó cseppek is. Atiku és munkatársa [37] 2015-ben készített tanulmányában található hasonló felépítésű kísérleti rendszer, melyben parázsló faszénből származó füstgázt vezették át szűrőn és vizsgálták meg SEM módszerrel. Hasonló, hártýasan kondenzálódó kátrány lerakódást találtak, amely a termogravimetriás elemzések szerint 83 m/m%-ban illékony szénhidrogéneket tartalmazott. A szénhidrogének jelenlétét a vizsgálataink során végzett területi elemzéseink is megerősítik, mely szerint a szűrőt alkotó elemek (Si, O, Al, K, Ca, Ba és Zn) mellett 700 °C-on csak a karbon jelenik meg. Ezzel szemben a 900 °C-os pirolízist követően a karbon mellett a kén jelenléte is számottevő. Ha a szűrőt alkotó háttér elemeket nem vesszük figyelembe, a 900 °C-os minta esetén látható hártýák 93:7 arányban tartalmaznak karbont és kenet, a nagyobb cseppek viszont 95:5 arányban.

6 Összefoglalás

A hulladék gumiabroncsok laboratóriumi pirolízisére két kísérleti rendszert állítottam össze, melyekben 650 és 900 °C közötti tartományban végeztem kísérleteket. Ezekből levonható fontosabb következtetésem az alábbiak:

- a szakirodalmi adatoknak megfelelően a hőmérséklet növelésével nő az alapanyag konverzió, tehát egyre kisebb mennyiségben marad vissza szilárd anyag a reaktorban;
- növelve a pirolízis hőmérsékletét a képződő folyadék is részben elbomlik, növelve a pirolízis gáz mennyiségét;
- a képződő gáz legnagyobb mennyiségben szénhidrogéneket tartalmazott, emiatt energetikai hasznosításra alkalmas, viszont a kénhidrogén jelenléte miatt gondoskodni kell az égetés során keletkező kén-dioxidról;
- a reaktor hőmérsékletét növelve a gáz halmazállapotú szénhidrogének is részleges hőbomlást szenvednek, ezáltal növelik a szén-monoxid és hidrogén mennyiségét, viszont annak ellenére, hogy a 900 °C-on képződő gázt a két komponens aránya megfelelővé tenné a vegyipari alkalmazásra, összes mennyiségük kicsi, ezért ez a hasznosítási forma nem javasolható;
- a kénhidrogén képződésének jellemző hőmérséklet intervalluma 350-550 °C, így a kisebb hőmérsékletű termikus technológiák esetén is várható a megjelenése;
- az inert atmoszféra ellenére a kénhidrogén mellett a gázban jelentős mennyiségben jelentkezik a kén-dioxid is, melynek jelenlétét az alapanyagból felszabaduló oxigén indokolja;
- a szilárd maradékok SEM felvételei alapján kijelenthető, hogy a 700 °C-on visszamaradó kokszt szögletes, sima felületű egységes szemcsékből áll, míg 900 °C-os pirolízist követően a belső bomlások következtében az anyag lyukacsos szerkezetűvé válik, ami számos lehetőséget rejt hasznosítás tekintetében, viszont bizonyos technológiák során hátrányt jelent a kokszt jelentős kéntartalma;
- a gázt szűrőn átvezetve, majd a szűrőt SEM felvételeken keresztül vizsgálva megállapítottam, hogy a gáz nem tartalmaz szilárd részecskéket, a fennmaradó anyag hártaszerűen kondenzálódó, kéntartalommal is rendelkező szénhidrogénekből áll, amely mellett nagyobb hőmérsékleten kondenzálódott cseppek is megjelennek;
- a policiklusos aromás szénhidrogének vizsgálata során megállapítottam, hogy a hőmérséklet növelésével a hőbomlás következtében mennyiségük csökken.

Az elért eredményeim is igazolják, hogy a használt gumiabroncsok pirolízisének egyik legnagyobb problémája az összes termékben megjelenő kéntartalom. A továbbiakban az elsődleges fókusz az olyan megoldások keresésére fogom helyezni, amelyek képesek visszatartani/megkötni a kén a szilárd maradékban, ezáltal a folyadék és/vagy gáztermék kéntartalma csökkenthető. Ezt követően pedig a kokszt hasznosításának kutatására kell fektetni a hangsúlyt elsődlegesen olyan esetekben, amikor a kén jelenléte nem okoz problémát (például talajjavítás).

7 Irodalomjegyzék

- [1] Z. Bartha (1988): *Gumiipari kézikönyv I.*, **TAURUS-OMIKK**, Budapest, 1.1. f., pp. 7.
ISBN-szám: 963-592-721-5 (I. kötet)
- [2] Dina Czajczyńska , Krzysztof Czajka , Renata Krzyżyńska , Hussam Jouharac (2020) *Waste tyre pyrolysis – Impact of the process and its products on the environment*, **Thermal Science and Engineering Progress**, vol. 20, pp.1-13
<https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100690>
- [3] M. S. Senin, S. Shahidan, A. S. Leman, N. I. R. R. Hannan. (2016) *Analysis of Physical Properties and Mineralogical of Pyrolysis Tires Rubber Ash Compared Natural Sand in Concrete material*, **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, vol.160, pp.1-10
doi:10.1088/1757-899X/160/1/012053
- [4] R. Shakya, P. Shrestha, C. S. Tamrakar, P. K. Bhattarai (2008) Studies on potential emission of hazardous gases due to uncontrolled open-air burning of waste vehicle tyres and their possible impacts on the environment. **Atmospheric Environment**, vol.42 i.26, pp.6555–6559.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.04.013>
- [5] M. Jaenal, F. Guistozi (2020): Low-content crumb rubber modified bitumen for improving Australian local roads condition, **Journal of Cleaner Production**, vol. 271, 122484
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122484>
- [6] Y. Ma, S.Wang, H. Zhou, W. Hu, P. Polaczyk, M. Zhang, B. Huang (2021) *Compatibility and rheological characterization of asphalt modified with recycled rubber-plastic blends*, **Construction and Building Materials**, vol.270, pp.1-11
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121416>
- [7] B. S. Thomas, R. C. Gupta (2016) *A comprehensive review on the applications of waste tire rubber in cement concrete*, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 54, pp. 1323-1333
DOI:10.1016/j.rser.2015.10.092
- [8] Online hivatkozás: <https://hulladekonline.hu/> (Utoljára megnyitva: 2021. 04. 02.)
- [9] United Nations Environment Programme. (2011) *Revised technical guidelines for the environmentally sound management of used and waste pneumatic tyres*. **Basel Convention**, pp.1-60
- [10] D. Czajczyńska, R. Krzyżyńska, H. Jouhar, N. Spencerc (2017) *Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review*, **Energy**, vol.137, pp.1121-1131
DOI: 10.1016/j.energy.2017.05.042
- [11] M. Llompert; L.Sanchez-Prado; J. Lamas; C. Garcia-Jares; E. Roca; T. Dagnac (2013) *Hazardous organic chemicals in rubber recycled tire playgrounds and pavers*. **Chemosphere**, vol. 90 i.2, pp. 423-431
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.07.053>

- [12] Perge P., Boros N. (2012) *Gumiabroncs hulladék újrahasznosítási lehetőségei*, **Debreceni Műszaki Közlemények**
- [13] B. Csöke (2011): *Környezetmérnöki tudástár: Hulladékgazdálkodás*, **Pannon Egyetem – Környezetmérnöki Intézet**, 12.kötet, pp.176-182
- [14] P.T. Williams (2013) *Pyrolysis of waste tyres: A review*, **Waste Managment**, vol. 33, i.8, pp.1714-1728
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>
- [15] N. Antoniou, G. Stavropoulos A. Zabaniotou (2014) *Activation of end of life tyres pyrolytic char for enhancing viability of pyrolysis – Critical review, analysis and recommendations for a hybrid dual system*, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol.39, pp.1053-1073
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.143>
- [16] Online hivatkozás: <https://www.kgfpirrolizis.hu/> (Utoljára megnyitva: 2021. 04. 02.)
- [17] Online hivatkozás: <https://reoil.pl/> (Utoljára megnyitva: 2021. 04. 02.)
- [18] J. Lehto (2012) *Known Challenges Associated with the Production, Transportation, Storage and Usage of Pyrolysis Oil in Residential and Industrial Settings*, **Technical Information Exchange on Pyrolysis Oil**, Manchester
- [19] F. Murena (2000) *Kinetics of sulphur compounds in waste tyres pyrolysis*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol.56, i.2, pp.195-205
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00091-7](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00091-7)
- [20] B. Danon, P. van der Gryp, C. E. Schwarz, J. F. Görgens (2015) *A review of dipentene (DL-limonene) production from waste tire pyrolysis*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol.112, pp.1-13
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.025>
- [21] S. Kalisz, M. Pronobis, D. Baxter, (2008) *Co-firing of biomass waste-derived syngas in coal power boiler*, **Energy** vol.33 i.12 pp.1770-1778.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.08.001>
- [22] M. Baratieri, P. Baggio, B. Bosio, M. Grigiante, G.A. Longo, (2009) *The use of biomass syngas in IC engines and CCGT plants: A comparative analysis*, **Applied Thermal Engineering** vol.29 i.16 pp.3309-3318
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.05.003>
- [23] P.A. Calabrese, D. Bai (2014) *Engineered fuel feed stock useful for displacement of coal in coal firing plants*, **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**
- [24] D. Mentés, Cs. Póliska (2020) *Effect of change in temperature on the concentration of flue gas components from wood combustion*, **Materials Science and Engineering**, vol. 45, No. 1, pp. 207–216.
DOI: 10.32974.mse.2020.021
- [25] Nagy G., Koós T., Woperáné S. Á., Szemmelveisz T. (2014) *Ételmaradékok kigázósításához kiegészítő alapanyag választása termoanalitikai vizsgálatok alapján*, **Anyagvizsgálók lapja**, 1-2

- [26] Online hivatkozás, a Murder Electronic weboldala: https://www.madur.com/data/download/00_common/manuals/Principles%20of%20calculating%20the%20results_EN.pdf (utoljára megnyitva 2021. 11. 16)
- [27] G. Wielgosinski (2012) *Pollutant Formation in Combustion Processes*, Advances in **Chemical Engineering, InTecch**, pp. 295–324.
ISBN 978-953-51-0392-9
- [28] C. Park, W. Park, Y. Kim, Y. Choi, and B. Lim (2019) *Effect of valve timing and excess air ratio on torque in hydrogen-fueled internal combustion engine for UAV*, **Journal of the Energy Institute**, vol. 12, no. 5, pp. 787–796
DOI:10.3390/en12050771
- [29] Dr. Bíró Attila (1997) Tüzeléstan. Phare Program HU 94.-05,
- [30] Miskolci Egyetem, Energia- és Minőségügyi Intézet, *Gázégő üzemének ellenőrzése füstgázösszetétel alapján*, Felkészülési tananyag a Tüzeléstan tantárgy 3. számú laboratóriumi gyakorlathoz
- [31] X. Zhang, Y. Ye, H. Wang, X. An (2018) *A new method for boiler combustion calculation*, **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, vol. 199, no. 3., pp. 1-5
DOI:10.1088/1755-1315/199/3/032083
- [32] J. Goldstein, J. Goldstein, D.E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin L. Sawyer, J.R. Michael (2003) *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, **Springer**, 1-708
- [33] WHO (2000) *Air Quality Guidelines - Second Edition*, **WHO Regional Publications**, ISBN 92 890 1358 3
- [34] P. J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland (2001) *Electron Microscopy and Analysis*, **Taylor & Francis**, pp. 124-167
ISBN 07484 0968 8
- [35] Online hivatkozás, a PubChem National Library of Medicine weboldala: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phenanthrene> (utoljára megnyitva 2021. 11. 16)
- [36] Barker, Ronald (1973). *The reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$* . **Journal of Applied Chemistry and Biotechnology**, 23(10), 733–742.
DOI:10.1002/jctb.5020231005
- [37] F. A. Atiku, E. J. S. Mitchell, A. R. Lea-Langton, J. M. Jones, A. Williams, K. D. Bartle, (2016) *The Impact of Fuel Properties on the Composition of Soot Produced by the Combustion of Residential Solid Fuels in a Domestic Stove*, **Fuel Process. Technol.**, vol. 151, pp. 117–125, Oct. 2016,
doi: 10.1016/j.fuproc.2016.05.032.