



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2022**



**Szennyvíziszap termo-katalitikus átalakításának vizsgálata: a
termék in-situ minőségjavítása**

Készítette: Csutorás Beatrix

Témavezető: Dr. Miskolczi Norbert

Pannon Egyetem, Mérnöki kar, Bio-, Környezet- és Vegyészmérnöki Kutató-
Fejlesztő Központ, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

A pályamunka lezárásának dátuma: 2022. november 02.

	Pannon Egyetem Mérnöki Kar	
TDK téma címe: Szennyvíziszap termo-katalitikus átalakításának vizsgálata: a termék in-situ minőségjavítása		
Témavezető(k): Dr. Miskolczi Norbert	A kidolgozás helyszíne(i): MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék	
A téma rövid bemutatás: A népesség és az életszínvonal folyamatos növekedése miatt jelentős az urbanizáció fejlődése. Ennek következtében egyre több szennyvíz keletkezik évente; száraz anyagra vonatkoztatva éves szinten közel 45 millió tonna települési szennyvíziszap keletkezik. A szennyvíziszap jelentős része jelenleg lerakókba, vagy mezőgazdasági alkalmazásra kerül, ugyanakkor a szennyvíziszap felhasználható energiaforrásként is. Ennek egyik lehetősége a termokémiai módszerek alkalmazása, melyek közül leginkább az elszenesítés (torrefaction) és a különböző hőmérsékleteken végzett pirolízis (400-700 °C) és elgázosítás (700-1000 °C) a leginkább vizsgált. Ennek eredményeképpen különböző gáz, cseppfolyós és szilárd halmazállapotú termékek keletkeznek. A pirolízis-elgázosítás során keletkező termékek mennyisége és összetétele az alapanyagok összetételével, a műveleti paraméterekkel és katalizátorok alkalmazásával jelentősen befolyásolható. A TDK dolgozat során áttekintendő és feldolgozandó a cellulóz alapú hulladékok termo-katalitikus átalakításának témakörében az utóbbi években megjelent szakirodalom. Laboratóriumi reaktor alkalmazásával szennyvíziszap pirolízise végzendő el különböző műveleti paraméterek alkalmazása mellett. Vizsgálandó, hogy milyen összefüggés van a műveleti paraméterek és a termékjellemzők között.		

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1. Irodalmi rész	2
1.1. A szennyvíziszap	2
1.2. Szennyvíziszap jelentette probléma.....	2
1.2.1. Elhelyezés, esetleges közvetlen felhasználás	2
1.2.2. Nedvességtartalom, szárítás.....	3
1.2.3. Ártalmas komponensek	4
1.2.3.1. Szervetlen komponensek (nehézfémek)	6
1.2.3.2. Szerves komponensek (alifás-, aromás- és ciklikus vegyületek).....	6
1.3. Ártalmatlanítás.....	7
1.4. Hasznosítási, szennyvíziszap kezelési lehetőségek	7
1.5. Termikus hasznosítási lehetőségek (pirolízis, elgázosítás)	8
1.5.1 Lassú pirolízis (elszenesítés)	8
1.5.2 Gyors pirolízis	9
1.5.3 Elgázosítás	9
1.5.4 A paraméterek hatása a lejátszódó folyamatokra	10
1.6. A termikus hasznosítás termékei	10
1.6.1 Gáztermékek	10
1.6.2 Bio-olaj	11
1.6.3 Koks, maradék	11
1.7. Katalizátorok hatása	12
1.7.1 Fém-oxid katalizátorok.....	12
1.7.2 Zeolit típusú katalizátorok.....	13
1.7.3 Szennyvíziszapból előállított biokoks mint katalizátor	14
1.8. A szennyvíziszap kezelésének lehetőségei, (összegzés)	15
2. Kísérleti rész	16
2.1. Felhasznált anyagok	16
2.1.1. Marhatrágya.....	16
2.1.2. Katalizátorok	17
2.2. Kísérleti berendezés.....	19
2.3. Vizsgálati módszerek.....	19
3. Eredmények és értékelésük	21
3.1. Termékhozamok	21
3.2. Gáztermékek.....	22
3.3. Maradék (Bio-koks).....	27
4. Összefoglalás	32
Irodalomjegyzék	33

Bevezetés

Az elmúlt években, évtizedekben a Föld lakossága nagymértékben nőtt. Emiatt, és az életszínvonal növekedése következtében a keletkező szennyvíziszap mennyisége is jelentősen növekszik. A keletkező hulladékok kezelése a XXI. század egyik fő megoldásra váró feladata. Ilyen hulladék a szennyvíziszap is, mely fenntartható kezelése, ártalmatlanítása további feldolgozása, felhasználása szintén megoldásra vár.

Szakirodalmi adatok alapján, ezen a kutatási területen a szennyvíziszap felhasználása és értékes termékek előállítása az általános cél. A szennyvíziszap hasznosításának igénye nem csak gazdasági oldalon jelentkezett, hanem társadalmi és környezetvédelmi szempontból is rendkívül fontos. Több irányba mutató törekvésekkel igyekeznek ezt a célt elérni, közülük számos megoldás ígéretesnek is mutatkozik. Ennek ellenére még rengeteg kiaknázatlan terület van, amit szintén érdemes lehet megvizsgálni.

A szennyvíziszap kezelése során keletkező termékek - a kezeléstől függően - lehetnek szilárd-, folyékony-, illetve gáz halmazállapotúak. Ezeket több területen is fel lehet használni, mint például a mezőgazdaság, építőipar, de akár adszorbensként is, illetve az energetikai hasznosításuk sem elhanyagolható.

Kutatómunkám során a szennyvíziszap termo-katalitikus átalakításának vizsgálatát és a termék in-situ minőségjavítását vizsgáltam. A katalitikus pirolízist több hőmérsékleten is elvégeztem, a keletkező termékeket elemeztem és a kapott eredményeket, illetve a különbségeket értékeltem.

1. Irodalmi rész

Áttekintettem a témában fellelhető szakirodalmakat és összegeztem az eddigi ismereteket. A következőkben az összegyűjtött ismeretanyagot szeretném részletezni.

1.1. A szennyvíziszap

A szennyvíziszap a szennyvíztisztítás során keletkező melléktermék. Keletkezésének módjából adódóan meglehetősen magas (akár 98 tömeg%) víztartalommal is rendelkezhet. A magas víztartalom miatt zagyszerű megjelenésű, viszont a további felhasználás alapanyaga a benne lévő szilárd fázis, így minden esetben a víztartalom csökkentése szükséges. Nem elhanyagolható tény, hogy eredetétől (kommunális vagy ipari szennyvízből származó), illetve a csatornarendszer típusától (egyesített vagy elválasztott) függően rendkívül sokféle komponensből tevődik össze. A szennyvíziszapban megtalálható komponensek összetételüket tekintve igencsak sokszínűek; lehetnek egyaránt szervetlen és szerves vegyületek is. Ezeket az *1.2.3.1 és 1.2.3.2 pontokban* külön is részletezem. A csökkentett víztartalmú szennyvíziszap potenciálisan alkalmas lehet arra, hogy a felhasználásával hőt és energiát állítsanak elő. Erre mutatóan több kutatás is folyik [1].

1.2. Szennyvíziszap jelentette probléma

A szennyvíziszap jelentette probléma többértű, mindegyik megoldása egyformán fontos. A következőkben ezeket szeretném részletesebben kifejezni.

1.2.1. Elhelyezés, esetleges közvetlen felhasználás

Az egyik ilyen probléma a keletkező szennyvíziszap elhelyezése, mivel fizikailag nagy területet foglal el a világszinten akár több millió tonnányi mennyiségben jelenlévő nedves, illetve száraz iszap. A különböző telepeken való elhelyezése csak eggyel tovább görgeti a megoldásra váró feladatot, hiszen ezen lerakók kapacitása véges [2].

A szennyvíziszap komposztálása egy ilyen lehetséges megoldás, de érdemes belátni, hogy a mezőgazdaságban felhasznált szennyvíziszap lassabb ütemben kerül ki a telepről, mint ahogy bekerül oda, így előbb utóbb elkerülhetetlen lesz a lerakók telítődése. Ezen kívül fontos tudni, hogy a mezőgazdaságban felhasználni kívánt szennyvíziszapnak komoly analitikai vizsgálatokon kell átesniük, és Európa szerte szigorú határérték szabályoknak kell megfelelniük. Ezáltal megállapítható, hogy nem minden szennyvíziszap kerülhet a szántóföldekre trágyaként [3].

1.2.2. Nedvességtartalom, szárítás

A másik megoldandó feladat a szennyvíziszap szárítása. A felhasználás előtt az iszap víztartalmát csökkenteni kell, még hozzá a tervezett felhasználásnak megfelelő mértékben. A nedvesség eltávolítása többféle szárítási módszerrel történhet, ezek hatásfokai és gazdasági megtérülései változóak. Az **1.2. Táblázatban** a szennyvíziszap szárításának módjait foglaltam össze.

1.2. Táblázat: Szennyvíziszap szárításának módjai [4, 5]

	Időtartam	Eredmény	Gazdaságosság	Megjegyzés
Napon szárítás (természetes)	több nap	~80%	legrosszabb	időjárás függő
Bioszárítás	több nap	~80%	kevésbé gazdaságos	komposztáláshoz hasonló
Bio + elektro ozmotikus szárítás	10 perc	~60%	bioszárításnál gazdaságosabb	komposztálás kiegészítve
Termikus	30 perc	<15%	legjobb	nem befolyásoló a kiindulási nedvesség szint
Mechanikai szárítás	30 perc	~80%	önmagában kevésbé gazdaságos	termikus szárítás kiegészítéseként előnyös

A legegyszerűbb szárítási módszer a napon történő szárítás. Ennek hatásfoka viszonylag alacsony, gazdaságosságot tekintve sem megtérülő, mivel az aktuális időjárási viszonyok, illetve a széljárás erősen befolyásolják a hatékonyságot. Előnye, hogy ezzel a megoldással az egyes patogéneket ártalmatlanítani lehet, viszont nem mindet, mint például a hepatitist [6].

A bioszárítás leginkább a komposztáláshoz hasonlítható, baktériumokat és gombákat használnak a víz elvonásának hatékonyabbá tételére. A szárított anyag nedvességtartalmát befolyásoló tényezők az áramló levegő térfogatárama, a hőmérséklet, illetve a kezdő nedvességszint. Ez az eljárás akár több napot is igénybe vehet, így ez kevésbé gazdaságos [7].

A bioszárítást elektro-ozmózzissal kiegészítve hatékonyabbá lehet tenni. Alkalmazásával optimális esetben percek alatt akár ~80%-ról ~60%-ra lehet csökkenteni a szennyvíziszap nedvességtartalmát [8].

A leghatékonyabb a termikus szárítás, mivel ezzel a módszerrel érhető el a legmagasabb szárítási arány. Az egységnyi költségre levetített vízel távolítási hatásosság a termikus szárítás esetén a legmagasabb. Előnyeként elmondható, hogy mind a magasabb hőmérsékletű, mind a fagyasztva szárítás során a toxikus szennyezőket, mint például a baktériumokat vagy patogéneket semlegesíti, továbbá az itt felsorolt eljárások közül ez a leggyorsabb. Egyéb komponensek (CaO, egyéb adalékok) hozzáadásával még hatásosabb lehet a nedvességtartalom lecsökkentése, így akár 15% alatti érték is elérhető. Ez azért fontos, mert a szennyvíziszap

termikus felhasználása során fontos és szükséges, hogy a szennyvíziszap nedvességtartalma minél alacsonyabb legyen [4, 9].

A mechanikus szárítás általában a termikus szárítás kiegészítő művelete, mivel a hatékonysága alacsony, az elérhető nedvességtartalom 80%, ami túl magas a klasszikus pirolízises felhasználáshoz. Emellett gazdasági szempontból sem előnyös, mert az alacsonyabb nedvességtartalom eléréséhez magasabb nyomást, akár 200kPa túlnyomást és 120 – 210 °C hőmérsékletet kell egyidejűleg alkalmazni, ami további költségekkel jár mind a beruházási mind az üzemeltetési költségek tekintetében. A termikus szárítás kiegészítéseként alkalmazva azonban a hátrányok jelentős része eltűnik és így már megéri a meglévő technológiák bővítése [10].

1.2.3. Ártalmas komponensek

A harmadik jelentős probléma a szennyvíziszapban jelen lévő ártalmas komponensek. Ezek egyaránt toxikus hatással vannak az emberi szervezetre és a környezetre is. A szennyezők forrásai a csatornarendszer- és a szennyvíziszap típusától függően nagyon eltérőek lehetnek [11]. A csatornarendszer lehet egyesített, illetve elválasztott. A kettő közötti különbség a kommunális szennyvizet- és esővizet elvezető hálózat egymással történő egybeépítése, vagy külön vezetése jelenti. Az egyesített csatornarendszer esetén a tisztító telepre kerülő szennyvíz a kommunális szennyvízen kívül tartalmazza az esővízzel az autókutakról bekerülő gumikopadékot, motorolajat, az esetleges tűzoltások által csatornába jutó műanyagokat, kátrányt és egyéb rendkívül ártalmas anyagokat, de még egy egyszerű autómosásból származó mosószeres vizet is. Így elmondható, hogy a szennyvíz mennyisége jóval nagyobb, a benne lévő komponensek egységnyi tömegre vonatkoztatott koncentrációja kisebb, viszont sokkal többféle káros anyag juthat a keletkező szennyvíziszapba [12]. Az elválasztott csatornarendszer esetén a kommunális szennyvizet és az esővizet elvezető csatornákat külön kezelik, így a szennyvíztisztító telepre mennyiségét tekintve kevesebb szennyvíz jut, viszont a különböző komponensek egységnyi tömegre vonatkoztatott koncentrációja magasabb, illetve a szennyvíziszapba kerülő komponensek száma ezzel együtt kevesebb. A kétféle csatornarendszerhez más kapacitású és felépítésű szennyvíztisztító telepre van szükség, így a keletkezett szennyvíziszap is nagymértékben eltérő lehet [12].

A keletkező szennyvíziszap összetételét és a benne lévő ártalmas komponensek mennyiségét és minőségét erőteljesen befolyásolja a szennyvíz forrása. A háztartásokban keletkező szennyvíz összetétele teljesen más, mint az ipari szennyvizeké. Az ipari létesítmények által kibocsátott szennyvizekre komoly szabályozások vonatkoznak, az Európai Unió területén a

megengedett kibocsátási határértékek egyre alacsonyabbak [11]. Összehasonlíthatóságért az 1986-ban érvénybe lépő [86/278/EGK] legmagasabb megengedett határértékeket az **1.1. Táblázatban** tüntettem fel, míg a mai napon is érvényben lévő [2022/1244] határértékeket az **1.2. Táblázatban** [2, 13].

A végső cél a zero kibocsátás volna, viszont ez még nem valósult meg. Így foglalkoznunk kell a szennyvíziszapba potenciálisan bekerülő ártalmas komponensekkel [1]. Az ipari szennyvízben, az ipari tevékenységtől függően előfordulhatnak nehézfémek és akár szerves mikroszennyezők is. A felsoroltak miatt a nyers szennyvíziszapok kezelése nagyon eltérőek lehetnek, viszont a cél minden esetben a káros anyagok csökkentése, ártalmatlanítása és kezelése, annak érdekében, hogy a felhasználni kívánt szennyvíziszapban a lehető legkevesebb egészségre és környezetre káros komponens legyen [14].

1.1. Táblázat: Az 1986-os direktívában meghatározott maximális határértékek nehézfémekre a mezőgazdasági célokra szánt szennyvíziszap esetén [86/278/EGK] [2]

Nhézfém	Határérték (mg/kg)
Kadmium	20-40
Réz	1000-1750
Nikkel	300-400
Ólom	750-1200
Cink	2500-4000
Higany	16-25
Króm	-

1.2. Táblázat: A talajjavító anyagokban található nehézfémekre vonatkozó határérték [2022/1244 határozat] [13]

Nhézfém	Határérték (mg/kg)
Kadmium	1
Réz	200
Nikkel	40
Ólom	100
Cink	300
Higany	0,45
Króm	100

Általánosságba véve elmondható, hogy a szennyvízben előforduló káros komponensek lehetnek szervetlen, illetve szerves vegyületek is. A szervetlen vegyületek alatt elsősorban a nehézfémek értendők, ezek kémiai formája, tömeg%-os arányuk régiónként eltérő lehet. A szerves vegyületek kémiaiag nagyon sokszínűek, lehetnek különböző oldalláncokkal rendelkező aromások, de akár alifások vagy ciklikus vegyületek is. A különböző szénhidrogének tartalmazhatnak heteroatomokat, mint például klórt, fluort, ként, nitrogént és oxigént. Mind a szervetlen, mind a szerves komponensek esetében fontos ezeknek a

vegyületeknek az ártalmatlanítása, illetve az előírt határérték alá csökkentése. A következőkben ezeknek az ártalmas komponenseknek a tulajdonságait, hatásait szeretném részletezni [2, 14].

1.2.3.1. Szervetlen komponensek (nehézfémek)

A szennyvíziszapban található szervetlen komponensek alatt a benne található nehézfémeket értjük. Ezek kémiai formájukat tekintve elsősorban só formában vannak jelen. A szennyvíztisztítás során egy részük ártalmatlanításra kerül, viszont sajnos nem mind. Emiatt fontos, hogy a szennyvíziszap különböző típusú kezelése során ezek megjelenését, kémiai formáját megváltoztassuk a felhasználás előtt. Amennyiben kémiailag stabilabb formába kerülnek, úgy a reakcióképességük lecsökken és jóval enyhébb lesz a kifejtett hatásuk [14].

A szennyvíziszapban előforduló nehézfémek a higany, kadmium, réz, cink, szelén, nikkel, arzén, króm, ólom, molibdén stb. lehet. Ezek egységnyi tömegre vonatkoztatott legmagasabb megengedett határértékei az Európai Unió területén évről évre egyre alacsonyabb. Ökotoxikológiai kutatások kimutatták, hogy a nehézfémeket tartalmazó szennyvíziszap trágyaként való felhasználása a talaj romlásához vezetett és a termeszteni kívánt növények növekedése lelassult [14].

1.2.3.2. Szerves komponensek (alifás-, aromás- és ciklikus vegyületek)

A szennyvízben lévő szerves szennyezők skálája igen széles. Ezek egyaránt lehetnek biológiai, illetve kémiai eredetűek. A biológiai szerves komponensek lehetnek emberi, állati és növényi eredetűek. Ilyenek például a növényi olajok, zsírok, baktériumok, vírusok stb. A kémiai szerves komponensek származhatnak a különböző testápolási termékekből, az elfogyasztott gyógyszerekből, mosószerekből, tisztítószerekből, festékekből, fém- és műanyag bevonatokból stb. [14].

A fent felsorolt forrásokból a szennyvízbe került komponensek egyaránt lehetnek átalakult vagy eredeti formájukban. A leggyakrabban előforduló szerves szennyezők a teljesség igénye nélkül: szerves savak, poliaromás szénhidrogének, perfluoralkilek, perfluor tartalmú felületaktív anyagok, klórtartalmú paraffinok, klórtartalmú bifenilek, perfluoroktán-szulfonát, nanorészecskék, peszticidek illetve gyógyszermaradványok [1, 14].

Rendkívül változatosak és sokszínűek felépítésüket, kémiai formájukat és az általuk kifejtett hatást tekintve. A legtöbbjükéről elmondható, hogy komoly egészségkárosító hatásúak, illetve az ökoszisztémára is rendkívül negatív hatással vannak. Ezek miatt, a felhasználás előtt fontos a szennyvíziszap alapos vizsgálata és ezen anyagok ártalmatlanítása [1, 2, 14].

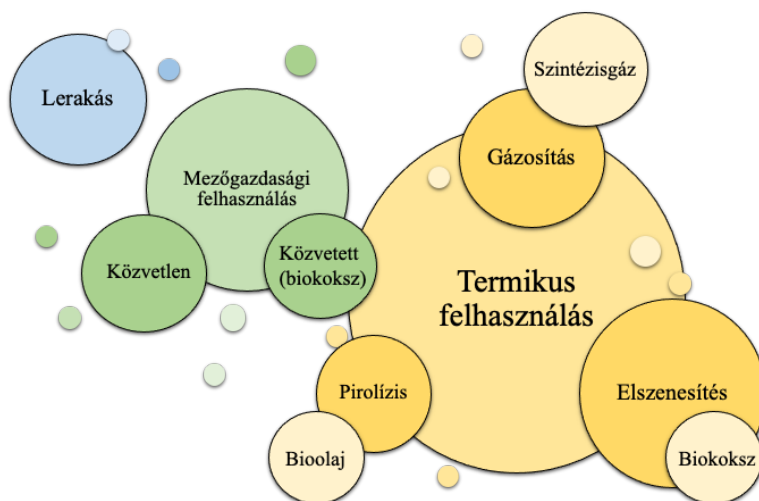
1.3. Ártalmatlanítás

A legjobb eset egyértelműen az volna, ha a káros komponensek egyáltalán nem kerülnének bele a szennyvízbe. Az európai szabályozás ebbe az irányba mutat, viszont a zéró kibocsátás eléréséig még rengeteg innovációra lesz szükség az egyes ipari létesítményekben és a háztartásokban használt termékek fejlesztésében. Jelenleg a szennyvízbe és így a szennyvíziszapba került káros komponensek ártalmatlanítása a megoldás arra, hogy a felhasználni kívánt szennyvíziszap ne jelentsen veszélyt sem az ökoszisztémára, sem az emberi szervezetre [1].

A felsorolt szerves- és szervetlen komponensek egy része már a szennyvíztisztítás- és szárítás során is ártalmatlanná válik. A maradék komponensek egy viszonylag kisebb hányada jelent igazi problémát, ezek ártalmatlanítása a legtöbb esetben különféle extrakciós módszerekkel történik [1].

1.4. Hasznosítási, szennyvíziszap kezelési lehetőségek

A szennyvíziszapban lévő ártalmas komponensek ellenére, az több célra is felhasználható, ezeket az *1.1. ábra* foglalja össze.



1.1. ábra: A szennyvíziszap kezelésének módjai [1]

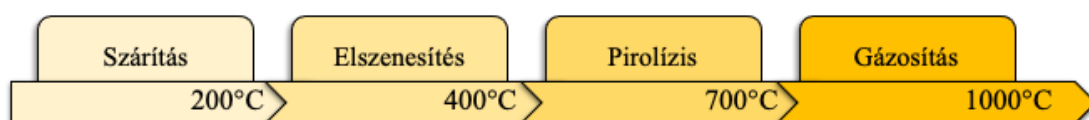
A szennyvíziszapot széles körben használják a mezőgazdaságban trágyaként magas szerves anyag, nitrogén, foszfor és kálium tartalma miatt. A benne lévő nehézfémek és más káros komponensek miatt viszont korlátozottak a lehetőségek a felhasználást illetően. Mindenképp fontos elvégezni a szennyvíziszap ártalmatlanítását, a káros komponensek deaktiválását, mielőtt az kikerül a termőföldekre. Szigorú szabályozások vonatkoznak arra, hogy a mezőgazdaságban felhasználni kívánt szennyvíziszapban az egyes komponenseknek mekkora lehet a legmagasabb megengedett koncentrációja. A felhasználás megkezdése előtt érdemes és

szükséges kockázatelemzést végezni és annak eredménye alapján dönteni a felhasználás módjáról. Továbbá megemlíteném, hogy a szennyvíziszap pirolíziséből visszamaradó biokoks is használható mezőgazdasági célokra, viszont ezen a területen még folynak a kutatások [1, 13, 14].

A szennyvíziszapból termokémiai úton kinyerhető energia meglehetősen gazdaságossá teheti a szennyvíziszap kezelését. A termikus kezelés során keletkező termékek további felhasználásának jelentősége egyre jobban nő [1].

1.5. Termikus hasznosítási lehetőségek (pirolízis, elgázosítás)

A szennyvíziszap termokémiai hasznosítása során a körülményektől függően lehet szó pirolízisről, illetve gázosításról, ezt szemlélteti az **1.2. ábra**. A pirolízis során az oxigén teljes kizárása mellett 700°C alatt történik a hőbontás, míg a gázosítás során 700-1000 °C között, illetve bevezetésre kerül vízgőz vagy oxigén [1].



1.2. ábra: A termikus hasznosítás lépései és hőmérséklettartománya [1]

A hőbontási reakciók lejátszódására, a termékek keletkezésére hatással van a hőmérséklet, nyomás, felfűtési sebesség, hőntartási idő, illetve a folyamatot katalizáló anyagok jelenléte, formája. A pirolízist ezen paraméterek változtatásával lehet elvégezni. A lassú pirolízis során alacsonyabb felfűtési sebességgel, nagyobb hőntartási idővel végezzük a hőbontást 400 °C alatt, míg a gyors pirolízis esetében nagyobb felfűtési sebességgel és rövidebb hőntartási idővel történik a pirolízis 400 °C és 600 °C között. A kétféle pirolízis során lejátszódó reakciók nem ugyanazok, így a keletkező termékek minősége és mennyisége is eltérő. A gázosítás a hőbontás elvégzése magasabb hőfokon, akár több lépésben, így elérve a lehető legjobb eredményt. A továbbiakban ezeket szeretném részletezni [1].

1.5.1 Lassú pirolízis (elszenesítés)

A lassú pirolízis során alacsonyabb hőmérsékleten végzik a hőbontást lassú felfűtési sebességgel, nagyobb hőntartási idő mellett. A lassú pirolízis elsődleges célja a nedvességtartalom csökkentése, ezzel együtt a szilárd termék sűrűségének növelése. Az imént említett tulajdonságoknak köszönhetően a maradék bio-koks könnyebben granulálható, ami a további felhasználást segíti [1, 15].

A lassú pirolízis során magasabb a bio-koksztartalom a bio-olaj és gáztermék rovására. Ezzel az eljárással csökkenteni lehet a szennyvíziszap mennyiségét, illetve a szennyvíziszap károsanyag tartalmát. Ezzel együtt a bio-koksztartalom és szén-hidrogén aránya magasabb, mint az alapanyagé. Az energia- és tömeg hozamot tekintve is elmondható, hogy kedvezőbb a lassú pirolízis [1, 15].

A viszonylag alacsony hőmérsékleten kezelt szennyvíziszapból visszamaradó bio-koksztartalom magasabb hőmérsékleten elvégzett pirolízise, illetve gázosítása kedvezően befolyásolhatja a kinyerni kívánt bio-kokszt, bio-olaj, illetve gáztermékek minőségét [1].

A magasabb nedvességtartalmú szennyvíziszap kezelése kicsit más eljárást igényel, illetve a termékek minőségére és mennyiségére is hatással van az alapanyag magas víztartalma. A használatos hőmérséklet tartomány 180 °C és 250 °C közötti. Ebben az esetben a befektetett energia nagy része a víztartalom csökkentésére fordítódik, viszont ezzel a módszerrel szintén a magasabb hőmérsékletű pirolízisnek, gázosításnak vagy égetésnek lehet jó minőségű alapanyagot biztosítani [16].

1.5.2 Gyors pirolízis

A gyors pirolízis elsősorban bio-olaj előállítására alkalmas eljárás, de a keletkező gáztermék is jelentős. Ebben az esetben a felfűtési sebesség jóval magasabb, mint a lassú pirolízisnél, viszont a hőtartási idő alacsonyabb. A hőmérséklet 400 °C és 600 °C közötti, a legtöbb bio-olaj 570 °C körül keletkezik [1].

1.5.3 Elgázosítás

A szennyvíziszap elgázosítása a pirolízishez hasonlóan valósul meg, viszont ebben az esetben a hőmérséklet 700 °C - 800 °C feletti, illetve parciálisan oxigén is kerül bevezetésre. Az oxigént be lehet vezetni levegővel, gőzzel, szén-dioxiddal keverve, levegőt gőzzel keverve, illetve más kombinációkat is lehet használni. A gázosítás főterméke a szintézisgáz, hidrogén és szén-monoxid elegye [1]. A gázosítás során lejátszódó folyamatok négy fő részre oszthatók, ezek a szárítás, pirolízis, oxidáció és redukció. A négy folyamatot az **1.3. Táblázatban** hasonlítom össze röviden [1].

1.3. Táblázat: A hulladékok termikus átalakítása során a hőmérséklet hatása [1]

Szakasz	Hőmérséklettartomány (°C)	Fő termék
Szárítás	70 – 200	Biokokszt
Pirolízis	350 – 600	Biolaj
Oxidáció	600 – 1100	Gázok
Redukció	750<	Szintézisgáz

A szárítási rész egyértelműen a nedvességtartalom eltávolítására szolgál. Ez minden esetben szükséges és kikerülhetetlen lépés. A felfűtés elején játszódik le 200 °C alatt és az alapanyag nedvességtartalma 15% alá csökken. A pirolízis során termikus bomlás játszódik le 350 °C és 600 °C között. A következő lépésben a szárításból és pirolízisből visszamaradó bio-koks és a benne lévő illékonyabb komponensek oxidációja történik meg. Ez hőfelszabadulással járó reakció, így a hőmérséklet gyorsan 1000 °C fölé emelkedik. A redukciós részben végül a maradék bio-koks szintézisgázzá alakul főként parciális oxidáció révén, de a Boudouard reakció és egyéb gázosítási reakciók szintén lejátszódnak. Megállapították továbbá, hogy az oxidációs és redukciós résznél bevezetett vízgőz csökkenti a hőmérsékletet, ugyanakkor növeli a gáztermékben a hidrogén hozamát [1].

1.5.4 A paraméterek hatása a lejátszódó folyamatokra

A hulladékok termikus átalakítása során a műveleti paraméterek termékjellemzőkre gyakorolt hatását az **1.4. Táblázat** tartalmazza [1].

1.4. Táblázat: A műveleti paraméterek termékjellemzőkre gyakorolt hatása [1]

	Hőmérséklet tartomány (°C)	Felfűtési sebesség	Hőntartási idő	Főtermék	Megjegyzés
Lassú pirolízis	<400	lassú	hosszabb	biokoks	Nedvességtartalom csökkentése a cél
Gyors pirolízis	400 – 600	gyors	rövidebb	bioolaj	Magasabb hőmérséklet kedvez a gázképződésnek
Elgázosítás	700<	szakaszonként változó	szakaszonként változó	szintézisgáz	Elsősorban szintézisgáz előállítása a cél

1.6. A termikus hasznosítás termékei

A szennyvíziszapból származó termikus eljárás során keletkező termékek tulajdonságai erősen függenek a pirolízis műveleti paramétereitől. A kapott termékek tulajdonságait, összetételét alább ismertetem.

1.6.1 Gáztermékek

A gyors pirolízis során keletkező gázok a hidrogén, szén-monoxid, metán, szén-dioxid, etilén, propán, bután és további alacsony szénatomszámú gázok. Elmondható, hogy a magasabb hőmérséklet kedvez a gázhozam növekedésének, viszont a 800 °C körüli hőmérsékleten már a nitrogén-oxidok (NO_x), kén-oxidok (SO_x), kátrány, poliaromás szénhidrogének, részecskék képződésének is kedvez. Ugyan az alacsonyabb hőmérsékletű pirolízis során keletkező gázok fűtőértéke alacsonyabb, mégis potenciálisan felhasználhatók fűtésre [1].

A keletkező gáztermék pontos összetételét több tényező is befolyásolja, például az alapanyag összetétele, a felfűtési sebesség, az elért hőmérséklet és a hőtartási idő [1].

1.6.2 Bio-olaj

A pirolízis során keletkező gázok hűtése során lekondenzáló folyadék a bio-olaj. Ez több komponensből tevődik össze, elsősorban különböző szénhidrogénekből, egyaránt előfordulhatnak a bio-olajban aromás- és alifás vegyületek, szerves savak, mint például ecetsav, magas molekulatömegű karbonilvegyületek, ketonok, alkoholok, fenolok, nitrogén-, illetve kéntartalmú vegyületek [1, 17].

A gyors pirolízis során keletkező bio-olaj két fázisból tevődik össze. Az egyik fázis szerves anyagban gazdagabb, míg a másik elsősorban vizet tartalmaz. A szerves fázis aromás szénhidrogénekben gazdag, mint például benzol, toluol, sztirol, naftalin vagy fenol. A keletkező két fázis sűrűsége eltérő, így a nyugalmi állapotban hagyott bio-olajban két réteg figyelhető meg. Az alsó nagyobb sűrűségű réteg a vizes fázis, míg az alacsonyabb sűrűségű felső réteg a szerves komponensekben dús fázis [1].

A bio-olaj fűtőértéke átlagosan 30 MJ/kg, így ez alacsonyabb a fűtőolajénál, aminek ~40 MJ/kg a fűtőértéke. Ennek többek között az az oka, hogy az alapanyagban lévő víztartalom megjelenik a bio-olajban, illetve a pirolízis során elbomló könnyű komponensek oxigén dús terméket eredményeznek. A bio-olaj elsődleges felhasználása ennek ellenére fűtésre és égetésre történik. A bio-olaj tulajdonságai, mint például a C/H arány növelése, illetve oxigéntartalom csökkentése különböző anyagok együttes pirolízisével, illetve a pirolízis során a megfelelő katalizátorok alkalmazásával javíthatóak [1].

1.6.3 Koks, maradék

A szennyvíziszap pirolízise, elgázosítása során visszamaradó szilárd termék a bio-koks. Ez összetételét tekintve nem teljesen olyan, mint a klasszikus értelemben vett koks, viszont megjelenésében hasonlít rá. A különböző hőmérsékleteken és katalizátorokkal végzett hőbontási reakciókban más és más összetételű és tulajdonságú bio-koks keletkezik. Markáns különbség továbbá a pirolízis és elgázosítás során használatos atmoszféra is, mivel utóbbi során parciálisan oxigén is kerül bevezetésre. Emiatt megállapítható, hogy a pirolízis során keletkező bio-koks hozama magasabb és a benne lévő szén alifás és aromás formában van jelen, míg az elgázosítás során a szilárd maradék mennyisége kisebb és széntartalma elsősorban karbonátos formájú. Emellett a felhasznált szennyvíziszap heteroatom tartalma erősen befolyásolja a keletkező bio-koks összetételét. A szén mellett a nitrogén, kén, oxigén és hidrogén tartalom részben meghatározza a bio-koks további felhasználási lehetőségeit [1].

1.7. Katalizátorok hatása

A pirolízis, illetve elgázosítás során kinyert termékek összetételét, hozamait kedvezően lehet befolyásolni katalizátorok jelenlétével. A különböző típusú katalizátorok más-más részreakciót tudnak katalizálni, így a kapott termékek tulajdonságai az igényekhez igazíthatók. Több kutatásban is megállapították, hogy a megfelelő katalizátorok használata növelheti a különböző végtermékek hozamát, illetve javíthatja azok minőségét [1].

A katalizátorok háromféleképpen is alkalmazhatóak a pirolízis során. A pirolízis előtt hozzá lehet adni az alapanyaghoz, a pirolízis közben (in-situ), illetve a pirolízis után az illékony komponensek átalakítása céljából (ex-situ). A termékek széles skáláját lehet így előállítani, mivel a katalizátor alkalmazásának módja és fajtája erősen befolyásolja a keletkező termékek tulajdonságait [1].

A lejártszódó reakcióktól, az eljárás paramétereitől, céljától függően más és más katalizátorra lehet szükség, mivel a különböző katalizátorok másféle reakciómechanizmust váltanak ki. Annak tekintetében, hogy a bio-kokszt, vagy bio-olaj minőségjavítása a cél, vagy a keletkező szintézisgáz hozamnövelése, különböző típusú és mennyiségű katalizátorra van szükség [1].

A szakirodalom az ismert katalizátorok közül a fém-oxidokat, a zeolitokat, illetve a szennyvíziszapból előállított bio-kokszt emeli ki. Ezeket szeretném a következőkben részletezni [1].

1.7.1 Fém-oxid katalizátorok

A szennyvíziszap magas víz- és nitrogéntartalmának csökkentésére kalcium-oxidot lehet használni valamilyen fém-oxiddal keverve. A fém-oxidok egy része megakadályozza a szerves anyagok degradációját, így a szénláncok nem krakkolódnak el, míg más fém-oxidok éppen elősegítik azt. Elmondható tehát, hogy attól függően, hogy bio-kokszt vagy bio-olaj előállítása a cél más és más katalizátor szükséges [1, 18].

A vas(III)-oxid, illetve cink-oxid megakadályozzák a szennyvíziszapban található szénhidrogének krakkolódását, így ezek használata során a szilárd maradék mennyisége a meghatározó. Az alumínium-oxid, kalcium-oxid és titán-dioxid elősegítik a szén-szén kötések felhasadását, így ezek alkalmazása során a bio-olaj hozama várhatóan nagyobb lesz [1, 18].

Ezen kívül még fontos megemlíteni, hogy a reakciók lejártszódásához szükséges idő katalizátoronként eltérő. Míg az alumínium-oxid és titán-dioxid esetén kisebb tartózkodási idő is elegendő, addig a kalcium-oxid, vas(III)-oxid és cink-oxid esetén több idő szükséges. Összességében kijelenthető, hogy a titán-dioxid és alumínium-oxid a leginkább előnyös a pirolízisre [1, 18].

A γ -alumínium-oxid a bio-olaj minőségét növeli azért, hogy a keletkező bio-olaj nem kétfázisú (szerves és vizes fázisú) hanem tisztán egy szerves fázisból áll. Ezen kívül a keletkező bio-olaj stabilabb, viszkozitás és összetétel szempontjából előnyösebb, illetve magasabb fűtőértékkel rendelkezik. Az alumínium tartalmú katalizátorok alkalmazásával a pirolízisből származó bio-olaj alacsonyabb oxigén tartalmú, mivel a szekunder krakkoló folyamatok hatását növeli a katalizátor. Magasabb alumínium tartalmú katalizátor használata elősegíti az aromásképződést is [1, 18].

A fenti fém-oxidokhoz aktív fémeket hozzáadva lehet növelni az illékonyabb komponensek reformálását. Erre példa az alumínium-oxidra felvitt nikkel, ami elősegíti a pirolízis során keletkező ártalmas nitrogén-oxidok átalakítását nitrogénné. Ezen kívül pedig növeli a hidrogéngáz hozamát is bizonyos műveleti paraméterek mellett [1].

A fentiek gyakorlati jelentőségét tekintve elmondható, hogy például az alumínium gyártás melléktermékeként keletkező vörösiszap ígéretes katalizátor lehet a bio-olaj előállítása során. Mivel a vörösiszap tartalmaz vas(III)-oxidot, alumínium-oxidot, szilícium-dioxidot, titán-dioxidot és kalcium-oxidot is, ezért több kutatás is zajlik ebben a témában [1].

A fém-oxid katalizátorokat összegezve kijelenthető, hogy javítják a keletkező bio-olaj minőségét, növelik a gázhozam tisztaságát és a hidrogéngáz hozamot, átalakítják a nitrogén-oxidokat nitrogénné és összességében javítják a termékminőséget. A sok előnyt ellensúlyozza kissé, hogy magas hőmérsékleten a katalizátorok degradálódnak, ezt a részterületet még többen tanulmányozzák [1, 18].

1.7.2 Zeolit típusú katalizátorok

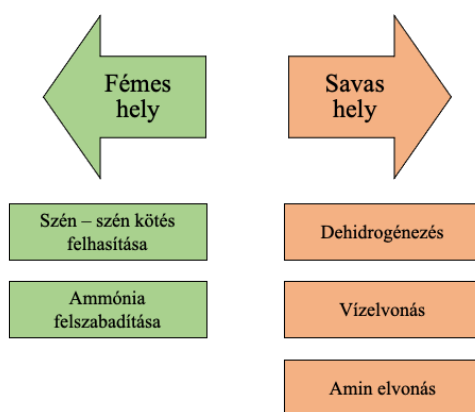
Megállapították, hogy a HZSM-5 katalizátor szelektíven tud szénhidrogéneket előállítani a pirolízis gázokból miközben csökkenti az oxigén és nitrogén tartalmat. Ezen kívül bizonyosságot nyert az is, hogy a szennyvíziszap savas előkezelése előnyös a pirolízis során keletkező hamutartalom csökkentésére és a katalizátor inaktiválódásának megelőzésére. A HZSM-5 katalizátor alkalmas nagy aromástartalmú bio-olaj előállítására alacsony oxigén és nitrogéntartalom mellett. Az ammónia formájában felszabadult nitrogént ártalmatlanítja a katalizátor később bekövetkező aktivitáscsökkenése révén [1, 19].

A HZSM-5 katalizátor Si/Al arányát növelve megállapítható, hogy a bio-olajban ugyanazon műveleti paraméterek mellett kevesebb aromás szénhidrogén keletkezik [1].

A pirolízis és katalizátor hőmérséklete egyformán befolyásolja az aromás termékek minőségét és mennyiségét. Az USY zeolit segít a hőbontási folyamatok aktiválási energiájának csökkentésében, így előtérbe kerülnek a kisebb szénatomszámú termékek képződése, ezáltal

magasabb bio-olaj és gázhozam várható. A HZSM-5 zeolit a szén-szén kötés felhasítására képes, elsősorban nitrilekben, így aromás szénhidrogének és ammónia keletkezik a reakció során. A HZSM-5 nagy pórusmérettel és háromdimenziós szerkezettel rendelkezik, így a katalízis során nagy a fajlagos felülete, ezért köztitermékek képződése is megvalósulhat [1, 20].

A HZSM-5 felületére fémeket lehet impregnálni, így egy kétfunkciós katalizátor jön létre. Ezáltal csökken ugyan a pórusméret és a fajlagos felület, de más tulajdonságot viszont erősít. A katalizátor két funkciója a krakkolás a fémes helyen és a hidrogén, nitrogén és oxigén elvonása a savas helyen. A krakkolás során akár aminokat tartalmazó makromolekulák szénatomszámának csökkentése is megvalósulhat, ami azért jelentős, mert a szennyvíziszap tartalmaz olyan szerves anyagokat, amikben peptidkötések találhatók. Ezek felbontásából származó nitrileket ammóniává alakítja a katalizátor fémes helye. A dehidrogénezés, vízelvonás és amin elvonás történik a katalizátor savas helyén, amit a zeolit biztosít. Ezt szemlélteti az **1.3. ábra** [1].



1.3. ábra: A fémmel impregnált HZSM-5 katalizátor funkciói [1]

A magas hőmérsékleten képződő kokszt a katalizátor felületére lerakódva problémát okozhat. Emiatt az aktív centrumok nem lesznek elérhetőek és a katalízis nem játszódik le. Erre a nikkel a leghajlamosabb, még kutatások folynak ezen a területen ennek megelőzésére. Emiatt más kétfémes katalizátorok alkalmazhatóságát is széles körben vizsgálják, mint például a molibdén, kobalt, cézium kombinációi. A katalizátor regenerálás további akadályokat állít a gyakorlati felhasználás elé, így ezen a területen még sok megoldatlan kérdés van [1].

1.7.3 Szennyvíziszapból előállított biokokszt mint katalizátor

A pirolízisből származó bio-kokszt felhasználása erősen kutatott terület. Ebben a fejezetben a katalizátorként való felhasználásáról szeretnék beszámolni. A szennyvíziszap jellegéből adódóan a belőle keletkező bio-kokszt tartalmazhat magnéziumot, nátriumot, káliumot, illetve

kalciumot is. Ezek a szervesetlen komponensek növelik a katalizátor aktivitást. A biokoks elsősorban a pirolízis során keletkező gázok reformálását katalizálja jól, a dolomittal és kvarccal összehasonlítva a bio-koks erősebb hatást fejt ki. Ennek oka, hogy minél magasabb hőmérsékleten keletkezik a bio-koks, annál nagyobb a pórusmérete és az aktív centrumok száma. Emiatt nagyobb a katalizátorként kifejtett aktivitása és képes a pirolízis gázok és a pirolízis során keletkező kátrány reformálására. A bio-koksot a zeolithoz hasonlóan szintén lehet impregnálni, például kálium-hidroxiddal és cink-kloriddal. Ebben az esetben az impregnált bio-koks a nitrogén-oxidok mennyiségét csökkenti [1, 21].

Aktív fém hozzáadása növelheti a katalizátor aktivitást, viszont ennek is akadályai vannak hasonlóan a zeolitokhoz. A fémek impregnálása növeli az aktív centrumok számát és a pórusméretet, viszont a reformálás közben képződő koks miatt az aktív centrumok fedésbe kerülhetnek. Előnyös hatásai közé tartozik, hogy a bio-olaj oxigéntartalmát csökkenti, növeli a bio-olaj és gázhozamot, illetve a fűtőértéket, csökkenti a nitrogén-oxidok, kén-oxidok és a poliaromás szénhidrogének mennyiségét. Ezek miatt felhasználható biomassza alapú bio-olaj minőségjavítására. Előnyei között megemlítendő, hogy olcsó és könnyen előállítható, illetve könnyen felhasználható. Ezzel ellentétben a gyakorlatban még nem elterjedt a használata, mert a bio-koks magas hamutartalma miatt a fémkatalizátor deaktiválódhat, a fém előkészítése, impregnálása és regenerálása bonyolult és nehézkes folyamat, illetve a bio-koks alapanyagául szolgáló szennyvíziszap nem állandó összetételű, emiatt a bio-koks összetétele sem mindig ugyanolyan. A bio-koks katalizátorként való felhasználása még erősen kutatásra szoruló terület, de ígéretes lehetőség arra, hogy növeljük a szennyvíziszap felhasználhatóságát [1, 21].

1.8. A szennyvíziszap kezelésének lehetőségei, (összegzés)

A szennyvíz és a belőle maradó szennyvíziszap kezelése, hasznosítása során több nehézség is felmerül. A nehézségek egyre inkább fokozódnak ahogy növekszik az urbanizáció és az életszínvonal világszerte. A folyamatosan növekvő mennyiségű szennyvíziszap kezelése még nem teljesen megoldott feladat, így elkerülhetetlen, hogy kutatások folyjanak a témában. A főbb megoldásra váró feladatok a szennyvíziszap víztartalmának csökkentése minél nagyobb hatékonysággal, az ártalmas komponensek semlegesítése, a szennyvíziszap hasznos terméké alakítása, mindezt a lehető leggazdaságosabb módon. Célként jelenik meg a szennyvíziszap pirolízise során keletkező termékek hasznosítása. A legtöbb kutatás modellezéseken, illetve laboratóriumi méréseken, kísérleteken alapszik, az eredmények egy jelentős része ígéretesnek mutatkoznak. Az elkövetkezendő évek feladata lesz az eddig megszerzett ismeretek bővítése, illetve kiterjesztése nagyobb méretekre.

2. Kísérleti rész

Az alábbiakban az elvégzett kísérletekről, a felhasznált anyagokról és a vizsgálatok során szerzett tapasztalatokról szeretnék beszámolni. A kísérleteket és vizsgálatokat a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszéken végeztem el.

2.1. Felhasznált anyagok

A kísérleti munka során használt alapanyag kereskedelmi forgalomban kapható marhatrágya volt. Ennek tulajdonságai, összetétele hasonló a szennyvíziszapéhoz és könnyen beszerezhető így ezért ezt választottam alapanyagként. Ezen kívül katalizátorokat is használtam az alapanyaghoz keverve. A kísérlet katalizátorainak természetben is fellelhető anyagokat választottam, ezek a perlit, kaolin, dolomit, kovaföld és tojáshéj. Utóbbi nem kimondottan katalizátorként használt anyag, viszont magas karbonát tartalma miatt alkalmaztam [22].

2.1.1. Marhatrágya

A kísérleti munkám során alkalmazott alapanyag főbb tulajdonságait a **2.1. Táblázat** foglalja össze. A mintát a felhasználás előtt 110 °C hőmérsékleten legalább 5 órán keresztül tömegállandóságig szárítottam.

2.1. Táblázat: A felhasznált marhatrágya főbb tulajdonságai [22]

Tulajdonság	Érték
Fix karbon, %	5,89
Hamutartalom, %	40,68
Illékony anyagok, %	53,43
C	24,8
H	3,0
N	2,9
S	1,3
O	54,5
Na	0,4
Mg	0,4
Al	0,3
Si	0,7
P	1,2
K	1,8
Ca	7,9
Fe	0,4
Egyéb	0,4

Az alapanyag széntartalma 24,8%, hidrogéntartalma 3,0%, nitrogéntartalma 2,9%, kéntartalma 1,3%, míg oxigéntartalma 54,5% volt. Benne 53,4% illékony komponens volt

megtalálható. Az elemanalízis során alkálifémek, alkáliföldfémek, foszfor és egyéb komponensek jelenlétét is ki lehetett mutatni.

2.1.2. Katalizátorok

Az alapanyag hőbomlási folyamatainak elősegítése miatt különböző, természetes forrásból, származó anyagokat alkalmaztam. A felhasznált anyagokkal elsődleges célom a lejátszódó folyamatok energiaigényének csökkentése, a termékek mennyiségének és azok összetételének módosítása volt. A katalizátorként vizsgált természetes eredetű anyagok főbb jellemzőit a **2.2. Táblázat** foglalja össze. Azért választottam természetes anyagokat, mert az irodalmi hivatkozások alapján a szintetikus zeolitok jelentős pozitív hatással vannak ugyan a lejátszódó folyamatokra, de a legnagyobb nehézség velük kapcsolatban, hogy a reakciók végén benne maradnak a szilárd koksiban, ami miatt tovább kell kezelni azt. Az általam vizsgált anyagok természetes eredetűek voltak, emiatt azok a felhasználás után a koksiban maradvá valószínűleg nem fognak további problémákat okozni. A kaolin és a dolomit 90% koncentrációban tartalmazták a fő komponenseket (kaolinit és dolomit). A kovaföld eredetéből kifolyólag közel 90% amorf anyagtartalommal rendelkezett, a tojánhéjban 82% kalcit volt megtalálható. A perlit a kovaföldhöz hasonlóan szintén amorf anyagtartalmú főként.

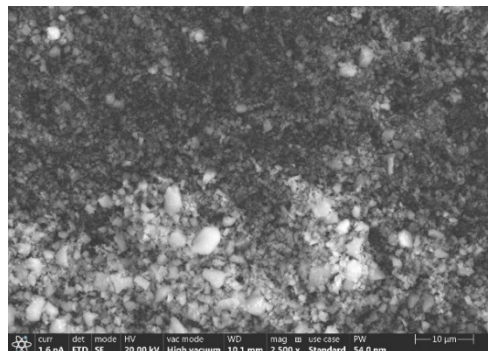
2.2. Táblázat: A kísérletek során alkalmazott természetes eredetű katalizátorok főbb jellemzői

	Perlit	Kaolin	Dolomit	Kovaföld	Tojánhéj
Szemcseméret, μm	<50	<50	<50	<50	<1000
BET felület, m^2/g	Közepes	Közepes	Közepes	Közepes	Alacsony
Összetétel*					
<i>Anortoklász</i>	6,5	-	-	-	-
<i>Dolomit</i>	-	-	92,9	-	-
<i>Kalcit</i>	-	-	-	6,7	82,0
<i>Kaolinit</i>	-	92,8	0,9	-	-
<i>Krisztabolit</i>	0,5	-	-	-	-
<i>Kvarc</i>	0,4	1,2	-	1,3	18,0
<i>Montmorillonit</i>	-	-	-	2,9	-
<i>Muszkovit</i>	-	4,4	-	-	-
<i>Amorf</i>	92,6	1,6	6,2	89,1	-

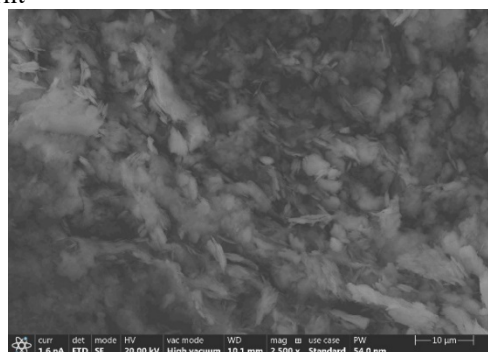
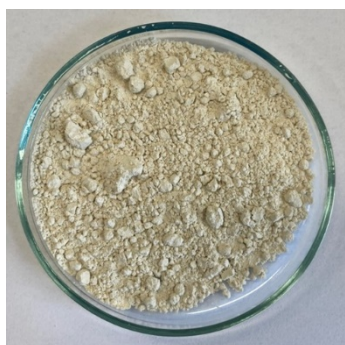
* Röntgendiffrakciós módszerrel mérve a Pannon Egyetem, Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ, Anyagmérnöki Intézeti Tanszékén

A katalizátorok morfológiáját pásztázó elektronmikroszkópiai módszerrel követtem nyomon. A SEM felvételeket a Pannon Egyetem, Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ, Anyagmérnöki Intézeti Tanszékén készítették. A SEM eredmények alapján elmondható, hogy a katalizátorok morfológiájában jelentős különbségek voltak

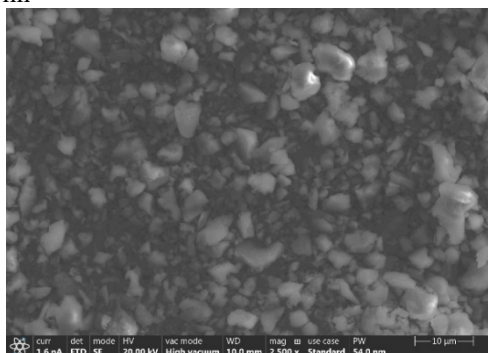
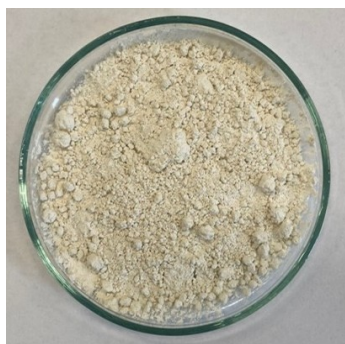
megfigyelhetőek. A katalizátorokról készített fényképek és SEM felvételeket a **2.1. ábra** mutatja.



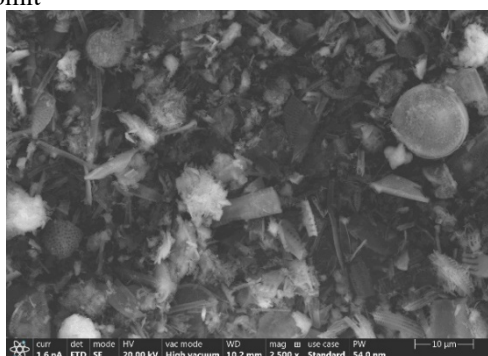
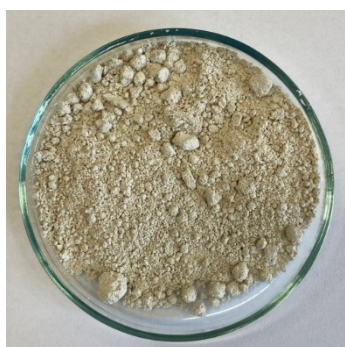
Perlit



Kaolin

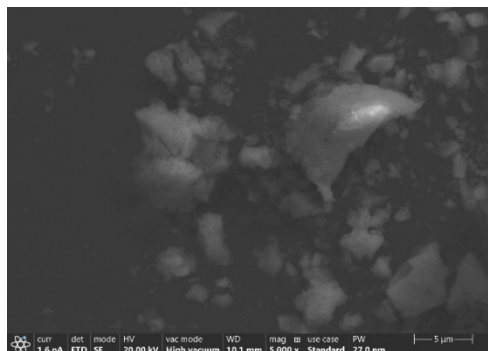
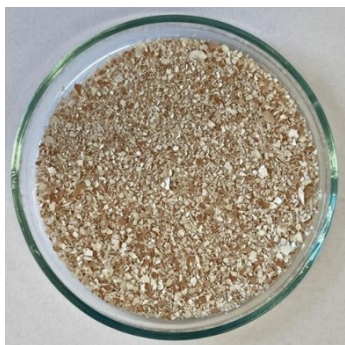


Dolomit



Kovaföld

2.1. ábra: A katalizátorok és azok SEM felvételei

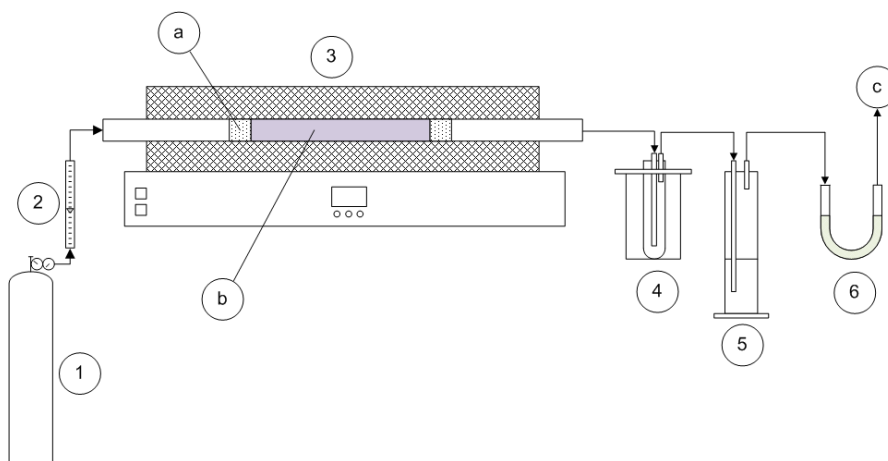


Tojánhéj

2.1. ábra: A katalizátorok és azok SEM felvételei (folytatás)

2.2. Kísérleti berendezés

A pirolízishez vízszintes elhelyezésű csőreaktort használtam, ennek elvi vázlatát a **2.2. ábra** mutatja. A kísérletet minden katalizátor esetén három különböző hőmérsékleten végeztem el, 400, 600 és 900 °C-on.



2.2. ábra: A pirolízis kísérleteknél alkalmazott berendezés elvi vázlata

(1-argon, 2-rotaméter, 3-reaktor, 4-hűtő, 5-mosó, 6-szilikagél; a-üveggyapot, b-alapanyag, c-gáztermékek)

Sem a pirolízisek, sem az elgázosítás során nem alkalmaztam vízgőzt. A kísérlet során 5 g alapanyagot használtam fel egy-egy méréshez, ehhez 0,5 g katalizátort mértem be és kevertem össze az alapanyaggal. Ezt kis csőbe helyeztem, vattával lezártam a végeit, majd behelyeztem a csőreaktorba. Ezután 0,02 dm³/perc argongázzal inertizáltam a rendszert. Ezt követően kezdődött a felfűtés, ami során megközelítőleg 100 °C/perc fűtési sebességet alkalmaztam. A reakcióidő 20 perc volt minden vizsgálati hőmérséklet és katalizátor esetén.

2.3. Vizsgálati módszerek

A keletkező termékeket jellegükből adódóan különböző módszerekkel kellett megvizsgálnom, ezeket szeretném a következőkben részletezni.

2.3.1. Gáztermékek összetétele

A gáztermékek összetételét programozott injektorral és lángionizációs detektorral felszerelt DANI típusú gázkromatográf segítségével vizsgáltam. A gázkromatográfba Rtx-1 PONA típusú (100 m hosszú, 0,25 mm belső átmérőjű és 0,5 µm filmvastagságú) oszlop volt. Az analízist 35 °C-os izoterm körülmények között végeztem. A detektor és az injektor hőmérséklete 230 °C volt. A kromatogramokat Clarity szoftverrel értékeltem ki.

A gáztermékek hidrogéntartalmát szintén DANI típusú gázkromatográf segítségével határoztam meg (CarboxenTM 1006 PLOT (30 m × 0,53 mm) oszlop). A DANI típusú gázkromatográf TCD detektorral volt ellátva. A meghatározás során az alábbi hőmérséklet programot alkalmaztam: az oszloptér hőmérsékletét 18 percig 30 °C-on tartottam, majd 15 °C/perc fűtési sebességgel 120 °C-ra emeltem, ahol 2 percig tartottam a hőmérsékletet.

2.3.2. SEM vizsgálat

A SEM vizsgálatokat a Pannon Egyetem, Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ, Anyagmérnöki Intézeti Tanszéken készítették. (Apreo S LoVac berendezés, (FEI/ThermoFischer), energiadiszperzív röntgenfluoreszcens berendezés (AMETEK, Octane Elect Plus)).

2.3.3. CHNSO vizsgálat

A CHNSO vizsgálatokat a Pannon Egyetem, Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ, Anyagmérnöki Intézeti Tanszéken készítették Carlo Erba 110 berendezéssel.

2.3.4. Fűtőérték meghatározása

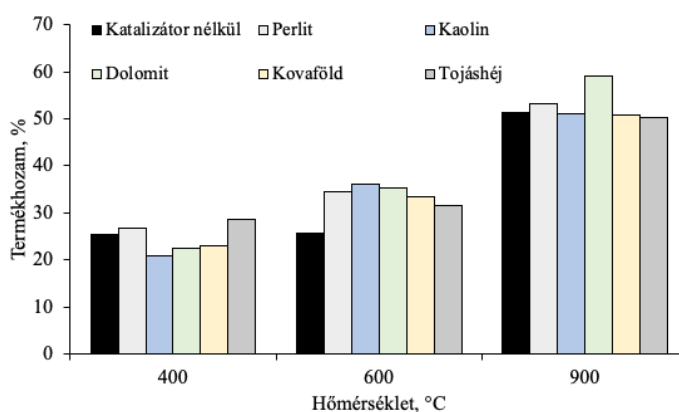
A pirolízis során kapott gáztermékek fűtőértékét a gázkromatográfiás elemzéssel kapott összetételekből és az egyedi komponensek fűtőértékéből határoztam meg. A szilárd minták fűtőértékét az MSZ 19954:1971 szabvány szerint Parr 6200 izoperibolikus kaloriméterrel és a hozzá tartozó Parr 6510 vízkezelő rendszer segítségével határoztam meg.

3. Eredmények és értékelésük

Ebben a részben az előző pontban leírt vizsgálati módszerek során kapott és az azokból számolt eredményeket szeretném bemutatni és kiértékelni. A kísérleteket, ahogy már említettem három különböző hőmérsékleten végeztem el. Ezeket a szakirodalomban fellelhető adatok alapján választottam meg. A legalacsonyabb általam alkalmazott hőmérséklet 400 °C volt. Ezen a hőmérsékleten az elsődleges bomlások lejátszódása volt várható. Ezek során a nagyobb szénatomszámú szénhidrogének láncszakadása történik meg elsősorban, a keletkező termék ugyan kisebb szénatomszámú termékeket tartalmaz, mint az alapanyag, de ezek elsősorban szilárd halmazállapotúak. A következő alkalmazott hőmérséklet 600 °C volt. Ezen a hőmérsékleten már a másodlagos bomlások is lezajlanak, ezek során már a reakcióban keletkező közepes szénatomszámú szénhidrogének krakkolódása is lejátszódik, így a folyékony termékhozam lesz jelentős. A 900 °C-on végzett kísérletek során már nem csak a szénhidrogén láncszakadása lesz jelentős, hanem az alapanyagban lévő szervesetlen anyagok bomlása is lejátszódik [22].

3.1. Termékhozamok

A kísérletet először elvégeztem katalizátor nélkül mindegyik hőmérsékleten és az ebből kapott eredményeket tekintettem referenciának. Ehhez hasonlítottam az öt katalizátorral elvégzett kísérletek során kapott eredményeket. Elsőként a termékhozamokat elemeztem ki és hasonlítottam össze. A gáztermék hozamait a **3.1 ábra** mutatja. A diagramokon jól látszik, hogy a hőmérséklet növelésével nő a gázhozam. Az egyes hőmérsékleteken kapott eredményeket részletesen áttekintve azonban más különbségeket is fel lehet fedezni.



3.1. ábra: A gáztermékek mennyiségének alakulása a reakcióparaméterek változtatásával

A 400 °C-on végzett kísérletek során megállapítható, hogy a katalizátorok még nem fejtettek ki jelentős hatást, sőt a kaolin, dolomit és kovaföld esetén kisebb mennyiségű gáz képződött, mint katalizátor nélkül. Minden esetben 30% alatti volt a gázhozam. Ennek oka az lehet, hogy

a 400 °C-ig lejátszódó elsődleges bomlásokat az általam használt anyagok nem katalizálják.

600 °C reaktorhőmérséklet alkalmazása esetében tapasztaltam leginkább a katalizátorok gázképződést elősegítő hatását. Ezen a hőmérsékleten a kaolin volt a legaktívabb, de a többi katalizátor sem maradt el jelentősen tőle. Ez azzal magyarázható, hogy a kaolin 570 °C körül termikusan aktívvá válik, így jobban elősegíti a pirolízis során lejátszódó reakciók végbemenetelét [23].

A 900 °C hőmérsékleten kapott eredményeket tekintve láthatjuk, hogy a dolomit esetében van egy kiugrás, viszont a többi katalizátor a referencia mérés körüli eredményt hozta. A dolomitnál a magasabb érték azzal magyarázható, hogy míg a többi katalizátor szerkezete a pirolízis során nem, vagy csak alig változik, addig a dolomit 700 °C felett szén-dioxidot veszítetett, ami megjelent a gáztermékben is. A gáztermék hozama a szilárd termék hozamának rovására növekedett a hőmérséklet emelésével. Az eredmények alapján 400 °C esetében keletkezett a legtöbb bio-koks, míg 900 °C alkalmazása során a legkevesebb.

3.2. Gáztermékek

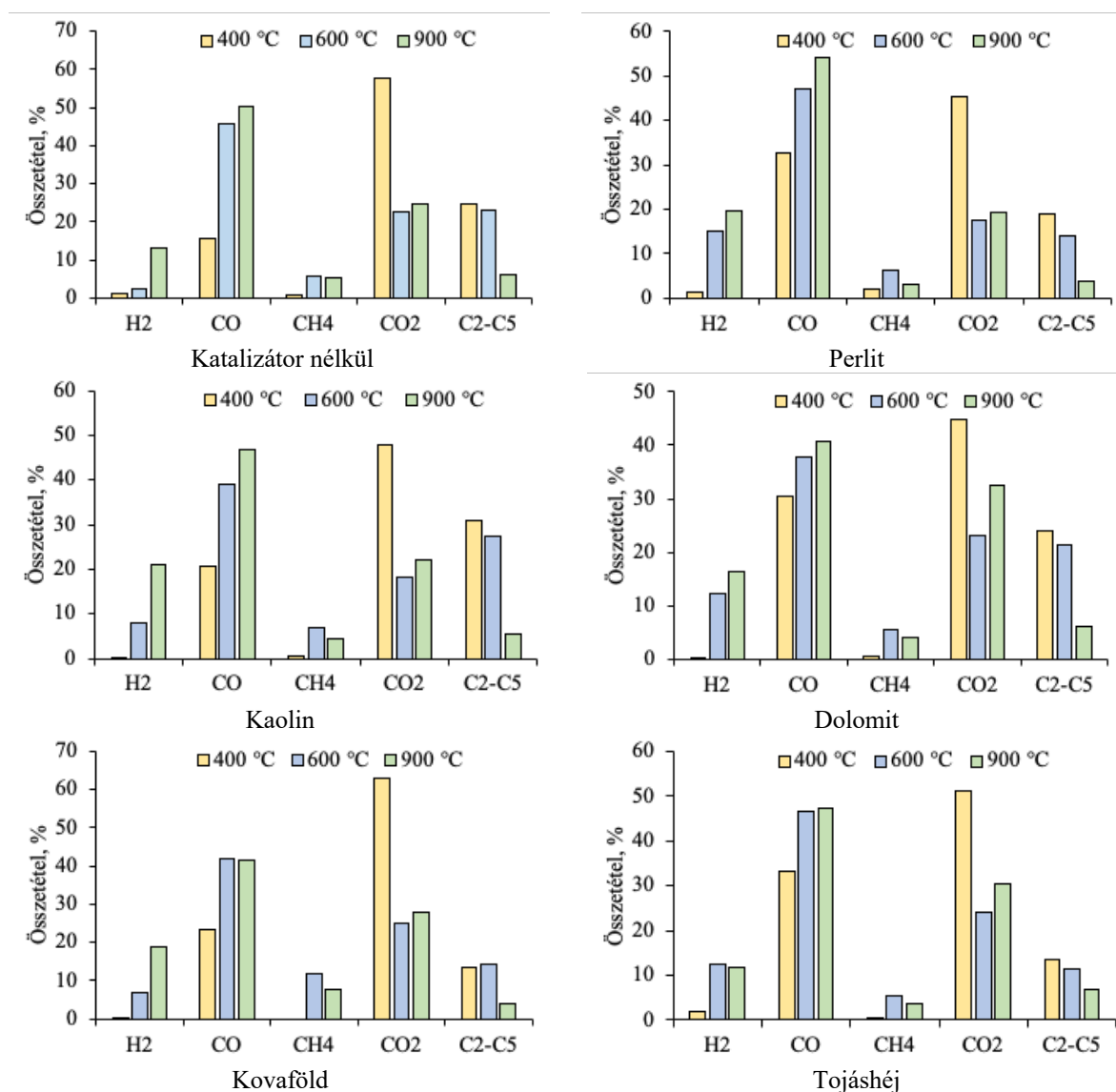
Szakirodalmi adatok alapján, a keletkező gáztermékek tulajdonságai a hőmérséklet változtatásával, a katalizátorok hatására módosulnak. Ilyen tulajdonság például az összetétel, a komponensek egymáshoz viszonyított aránya, a fűtőérték, illetve a szintézisgáz tartalom. Ezeket a változásokat szeretném az alábbiakban részletezni [1].

3.2.1. Összetétel

A pirolízis, illetve elgázosítás során keletkező gázokban leginkább hidrogén, szén-monoxid, metán, szén-dioxid, és egyéb telített és telítetlen szénhidrogének voltak megtalálhatók. A felsorolt komponensek mennyisége az adott termékben a reakció hőmérsékletével változott. Ez a változás katalizátoronként eltérő lehet. A **3.2 ábra** mutatja az egyes katalizátorok esetén a gáztermék összetételének változását a hőmérséklet függvényében. Ebben az esetben is feltüntettem a katalizátor nélkül végzett kísérletek eredményét referenciaként.

A katalizátorral és anélkül elvégzett kísérletek között a lejátszódó reakciókat tekintve nagy különbség van. Katalizátor nélkül csak a termikus reakciók játszódnak le, amik alapvetően gyökös jellegűek. Ezek során elsősorban a szénhidrogénekben lévő szén-szén kötések szakadnak fel. A katalizátorral végzett reakciók során nem csak termikus, hanem katalitikus reakciók szintén le tudnak játszódni. A katalitikus reakciók a termikussal ellentétben ionos jellegűek, a szénhidrogének izomerizálódhatnak vagy akár gyűrűzáródás is történhet, ami hidrogén felszabadulással járhat. A katalizátorral végzett krakkolások esetén a termikus és katalitikus reakciók versengenek egymással, a katalizátortól függően kerül előtérbe az egyik -

másik mechanizmus.



3.2. ábra: A gáztermékek összetételének alakulása a reakcióparaméterek változtatásával

A katalizátor nélkül végzett kísérlet eredményeit tekintve látható, hogy a szén-monoxid és szén-dioxid mennyisége markánsan megjelent mindegyik hőmérsékleten. Megállapítható az, hogy míg a szén-monoxid mennyisége nőtt a hőmérséklet növelésével, addig a szén-dioxid hozama csökkent a szén-monoxid növekedésével arányosan. Ez magyarázható a Boudouard-reakcióval (3.1.) [24].



A Boudouard-reakcióban a szén-dioxid karbon jelenlétében szén-monoxiddá alakul, ezt részben alátámasztják a kapott eredmények. A legtöbb szén-monoxid a perlit és kaolin alkalmazása során keletkezett, míg a kovaföld, dolomit és tojánhéj inkább a szén-dioxid

keletkezésének kedvezett. Elmondható, hogy ugyan voltak különbségek, de összességében a keletkező szén-monoxid és szén-dioxid mennyisége hasonló tartományban helyezkedik el.

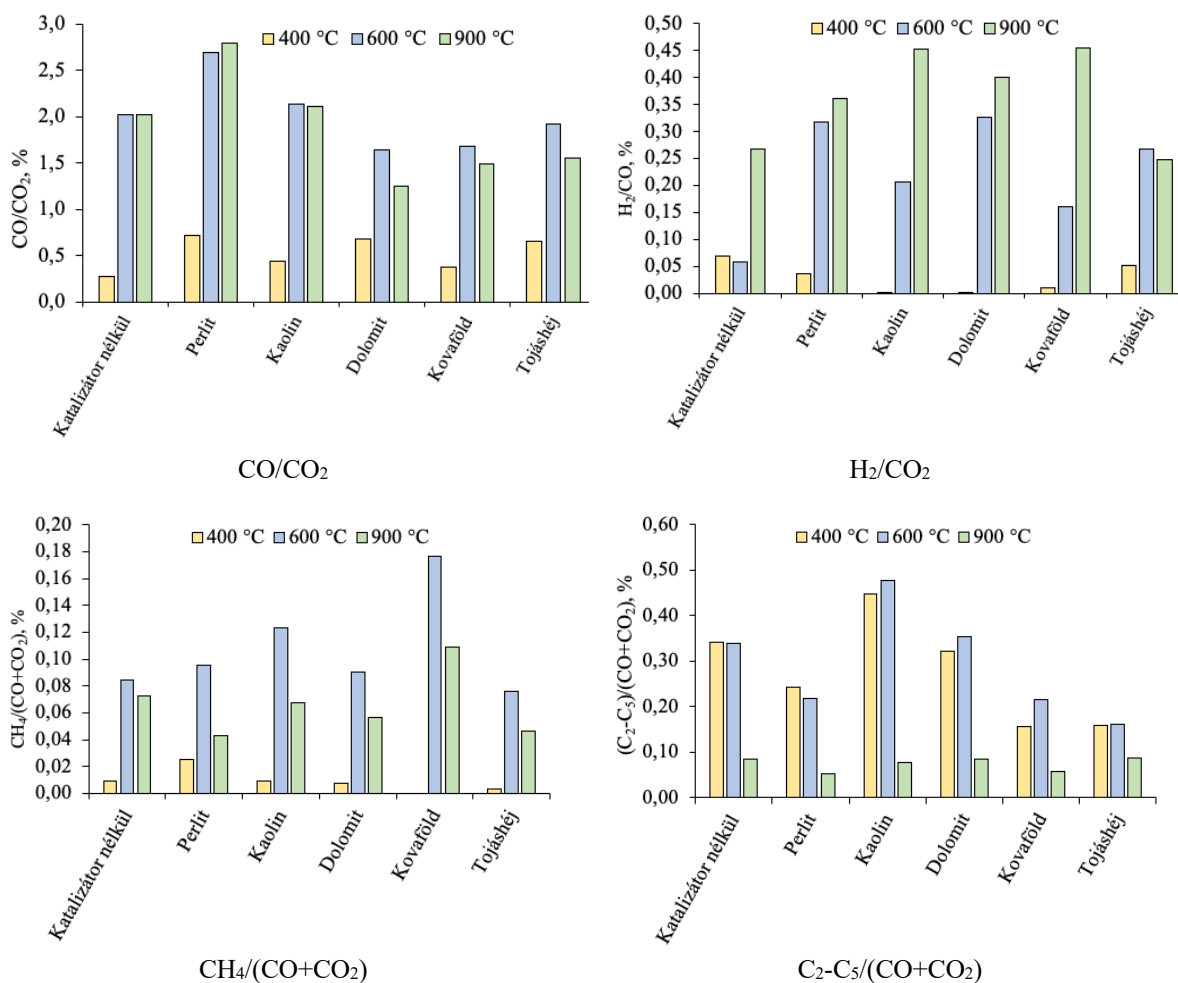
Érdemes összehasonlítani a keletkező szén-monoxid és szén-dioxid mennyiségét a C₂-C₅ szénatomszám tartományba eső szénhidrogének és metán mennyiségével. Látható, hogy amelyik katalizátor esetén több szén-monoxid és szén-dioxid keletkezett ott értelemszerűen kevesebb volt a szénhidrogének mennyisége, illetve fordítva.

A C₂-C₅ szénhidrogének, illetve metán mennyisége között is hasonló összefüggés figyelhető meg. Míg a hőmérséklet emelésével a nagyobb szénatomszámú szénhidrogének mennyisége csökkent, addig a metáné nőtt. Ez magyarázható azzal, hogy magasabb hőmérsékleten a krakkolódási reakciók nagyobb mértékben játszódnak le, így a kisebb szénatomszámú szénhidrogének keletkezése került előtérbe. Ezen kívül a képződő koks és a keletkező hidrogéngáz egyesülése révén szintén keletkezhet metán (3.2.) [24].



Ezen kívül megfigyelhető az is, hogy a hőmérséklet növelésének és katalizátor jelenlétében egyre több hidrogén keletkezett. Jelentős különbség a 600 °C-on végzett kísérletek során figyelhető meg. A perlit, a dolomit és a tojánhéj esetében keletkezett a legtöbb hidrogén, ez átlagosan 13%-ot jelent az összes gázhozamból, míg a kaolin és kovaföld esetén 5-6%-os a hidrogén mennyisége. Ez a hidrogén mennyiség jóval nagyobb, mint a katalizátor nélkül keletkező, ebből is jól látszik, hogy a 600 °C kedvez a katalitikus folyamatok lejátszódásának. 900 °C-on a tojánhéjtól eltekintve nem figyelhető meg jelentős különbség a hidrogénhozamokat tekintve. Ennek az lehet az oka, hogy ebben az esetben már inkább a termikus és nem a katalitikus folyamatok részesülnek előnyben.

A gázösszetétel elemzése után érdemes komponenspárok egymáshoz viszonyított arányát is áttekinteni. A kapott eredményeket a **3.3. ábra** mutatja. A szén-monoxid és szén-dioxid arányát vizsgálva kétféle tendencia figyelhető meg. A katalizátor nélkül, a perlittel és a kaolinnal elvégzett kísérlet során a szén-monoxid aránya a szén-dioxidhoz képest a hőmérséklet 400 °C-ról 600 °C-ra való emelésével nőtt, viszont a 600 °C és 900 °C-os eredmények között nem figyelhető meg jelentős különbség. A dolomit, kovaföld és tojánhéj esetén az látható, hogy a szén-monoxid és szén-dioxid egymáshoz viszonyított aránya 400 °C-ról 600 °C-ra növelve szintén növekedett, viszont 600 °C-ról 900 °C-ra emelve a hőmérsékletet csökkent a szén-monoxid és szén-dioxid aránya. Ez azzal magyarázható, hogy a dolomit és tojánhéj tartalmaznak karbonátot, amiből 900 °C-on szén-dioxid tud felszabadulni és ez megjelenik a gáztermékben.



3.3. ábra: A gáztermékek egyes komponenseinek aránya a reakcióparaméterek változtatásával

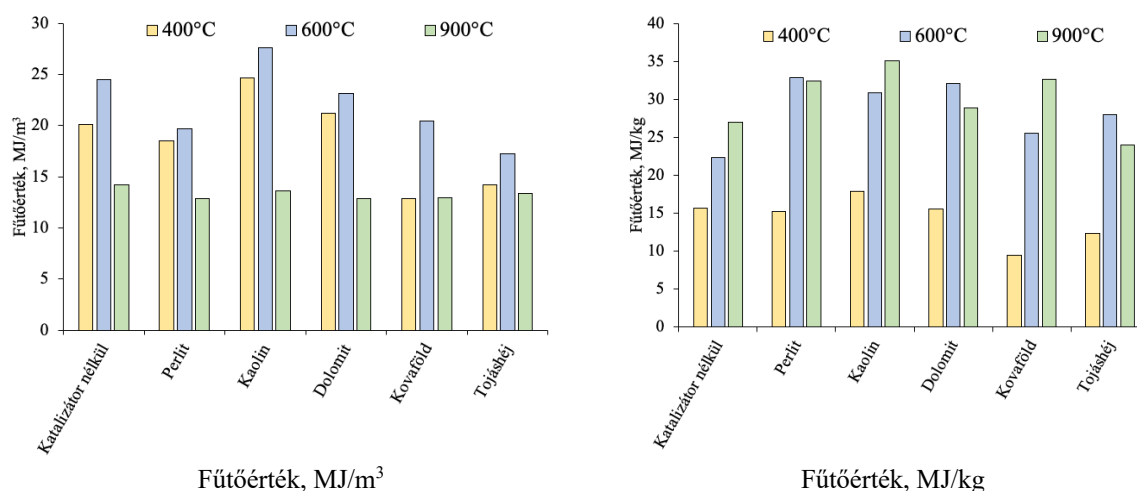
A hidrogén és szén-dioxid arányában alapvetően növekedés látható a hőmérséklet emelésével. Ez is jól mutatja, hogy a hidrogén mennyisége markánsan nőtt a hőmérséklet emelésével, míg a szén-dioxidé csökkent. Részleteiben tekintve az eredményeket, ez esetben is kétféle tendencia figyelhető meg. A katalizátor nélkül végzett reakció esetén, ahogy a kaolin és kovaföld esetében is a hidrogén aránya nagymértékben nőtt a szén-dioxidhoz képest a hőmérséklet emelésének hatására. Viszont a perlit, dolomit és tojánhéj esetén kisebb növekedés figyelhető meg, sőt a tojánhéj esetén még csökken is az arány a 600 °C-os és 900 °C-os eredményeket összehasonlítva. Ez a dolomit és tojánhéj esetén szintén magyarázható a karbonát tartalommal.

A metán, illetve a szén-monoxid és szén-dioxid arányát összehasonlítva a katalizátor nélküli és katalizátorral végzett kísérletek esetén egyaránt egy maximumot fedezhetünk fel. Ennek a helye 600 °C-nál látható minden esetben. Ez jól mutatja, hogy 400 °C-on a katalizátor még nem fejt ki erősen hatást, 600 °C-on viszont már a katalitikus reakciók részesülnek előnyben, míg 900 °C-on a termikus reakciók.

A C₂-C₅ szénatomszámú szénhidrogének aránya csökkent a hőmérséklet emelésével a szén-monoxid és szén-dioxidhoz viszonyítva. Ennek az lehetett az oka, hogy a hőmérséklet emelésével egyre inkább a termikus reakciók kerülnek előtérbe, így a szénhidrogének szénatomszáma csökken és végül metán keletkezik belőlük.

3.2.2. Fűtőérték

A gáztermékek fűtőértékeit kétféle mértékegységben is megadtam, ezt a **3.4. ábra** mutatja. A MJ/m³-ben megadott fűtőértékek esetén a 600 °C-on végzett kísérletek esetén látható a legnagyobb fűtőérték minden esetben. Ennek az az oka, hogy az alacsonyabb fűtőértékű szén-dioxidból kevesebb képződik, viszont a magasabb fűtőértékkel rendelkező 2-5 szénatomszámú szénhidrogénekből több keletkezik a 400 °C-on elvégzett kísérletekhez képest. Elmondható, hogy amennyiben az a pirolízis célja, hogy magas fűtőértékű gázt állítsunk elő, abban az esetben nem érdemes 900 °C-ig növelni a hőmérsékletet.



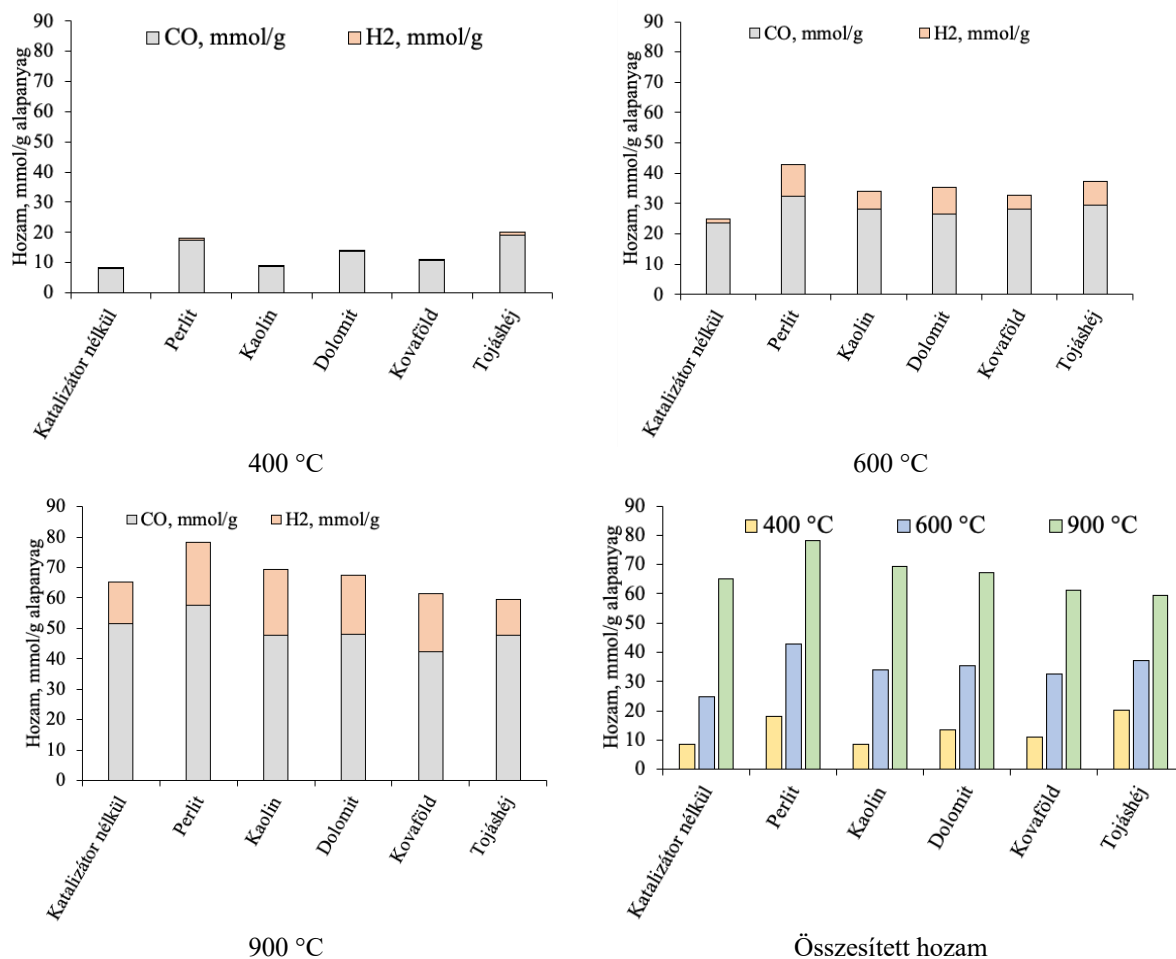
3.4. ábra: A gáztermékek fűtőértékei

3.2.3. Szintézisgáz tartalom

A **3.5. ábra** keletkező szintézisgáz tartalmat szemlélteti a hőmérséklet függvényében. Az ábra adatai alapján jól látszik, hogy a szén-monoxid és hidrogén hozama a hőmérséklet emelésével markánsan nőtt. Ezen kívül azt is szemléltetik a diagramok, hogy 400 °C-on a hidrogén mennyisége elenyésző, így szintézisgázként sem lenne alkalmazható keletkező gázelegy. Viszont a hőmérséklet emelésével olyan mértékben megnőtt a keletkező hidrogén mennyisége, hogy már szintézisgázként tekinthetünk az elegyre, mivel a hidrogén és szén-monoxid egymáshoz viszonyított aránya szintén jelentősen nőtt a hőmérséklet emelésével.

Az összes gáztermékhez viszonyítottan a szintézisgáz tartalom a hőmérséklet emelésével minden esetben egyértelműen és markánsan nő. Emiatt elmondható, hogy amennyiben

szintézisgáz előállítására a cél érdemes növelni a hőmérsékletet 900 °C-ig, mivel ezen a hőmérsékleten lehet a legnagyobb hidrogén és szén-monoxid arányt elérni és legnagyobb szintézisgáz hozamot.



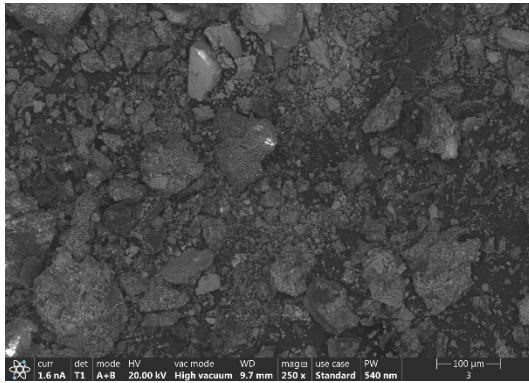
3.5. ábra: A gáztermékek szintézisgáz tartalma

3.3. Maradék (Bio-koks)

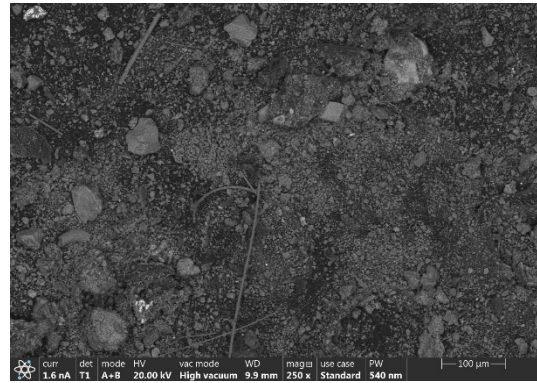
A pirolízis során maradt bio-kokszt mért tulajdonságait szeretném az alábbiakban részletezni.

3.3.1. SEM felvételek

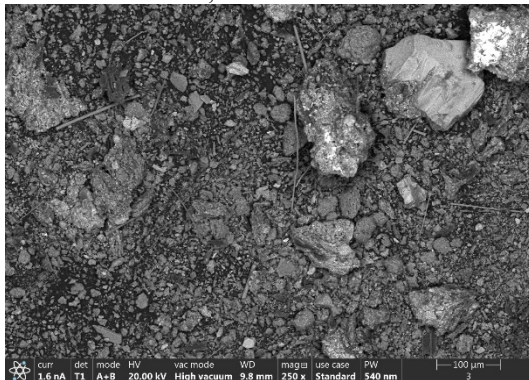
A különböző hőmérsékleteken végzett pirolízis és elgázosítás során kapott bio-kokszt SEM felvételeit a 3.6.-3.8. ábrák foglalják össze. Az eredmények alapján különbségek figyelhetők meg a minták szemcsemérete között. Annak mérete és alakja jelentősen különbözött egymástól. Más részből viszont nem lehetett tendenciaszerű különbségeket megfigyelni a különböző hőmérsékleteken kapott minták morfológiai jellemzői között.



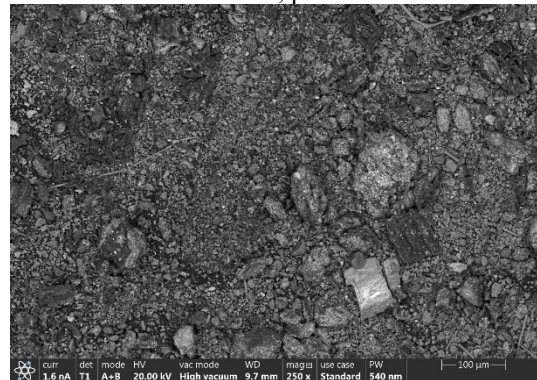
400 °C, katalizátor nélkül



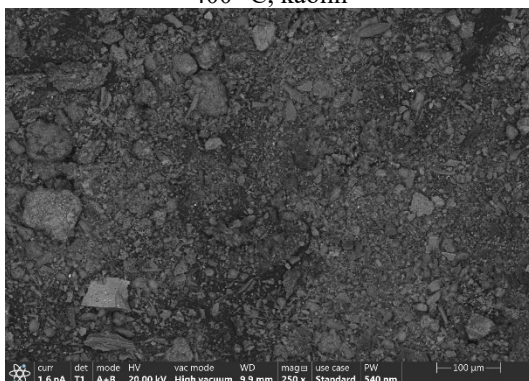
400 °C, perlit



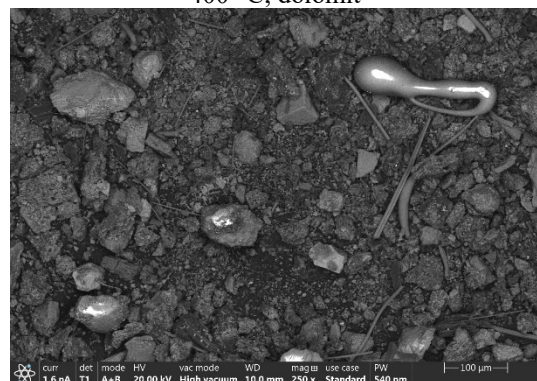
400 °C, kaolin



400 °C, dolomit

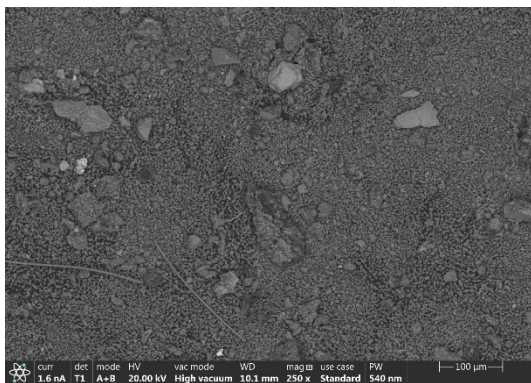


400 °C, kovaföld

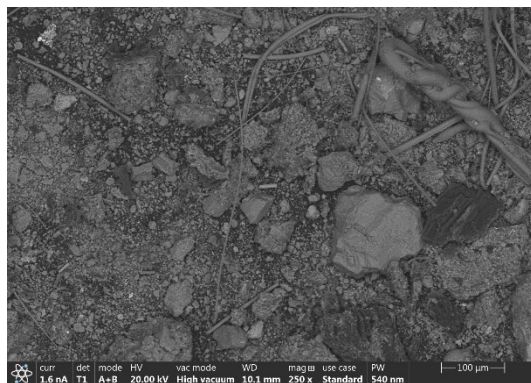


400 °C, tojásbél

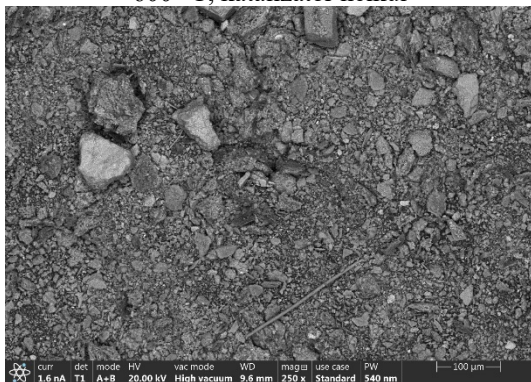
3.6. ábra: A maradékok (bio-koks) SEM felvételei (400 °C)



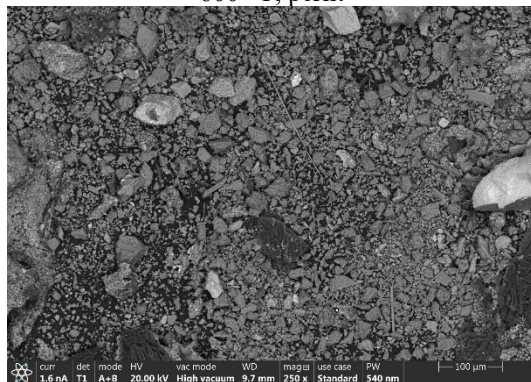
600 °C, katalizátor nélkül



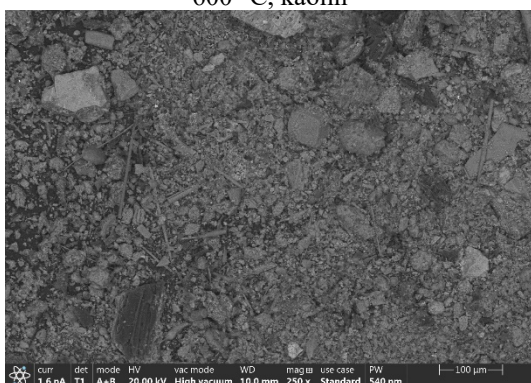
600 °C, perlit



600 °C, kaolin



600 °C, dolomit

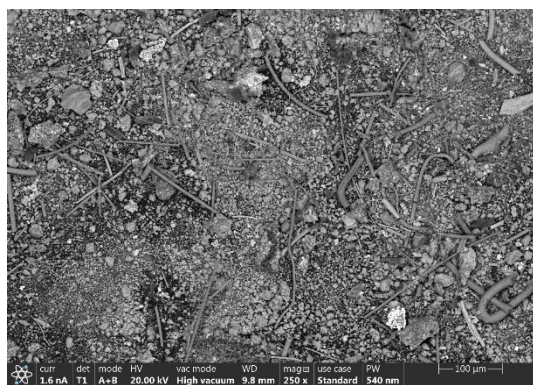


600 °C, kovaföld

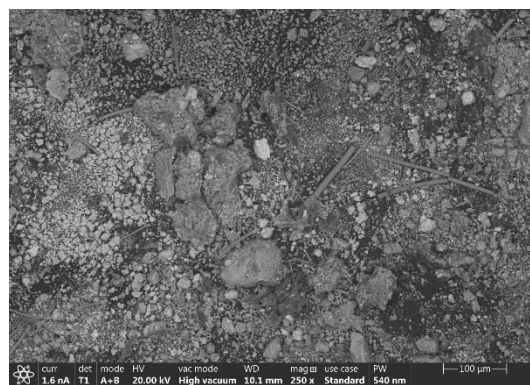


600 °C, tojáshéj

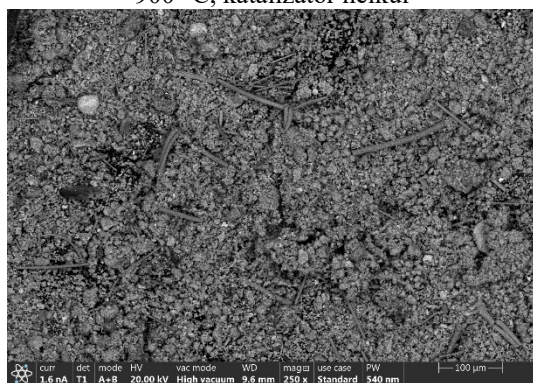
3.6. ábra: A maradékok (bio-koks) SEM felvételei (600 °C)



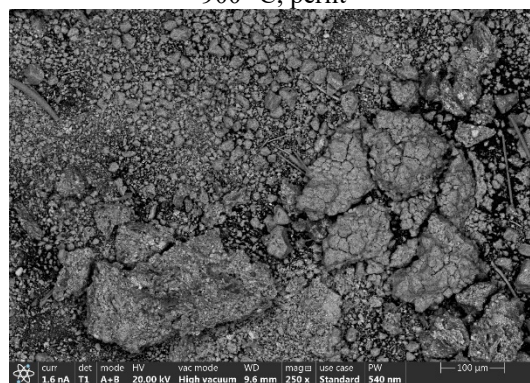
900 °C, katalizátor nélkül



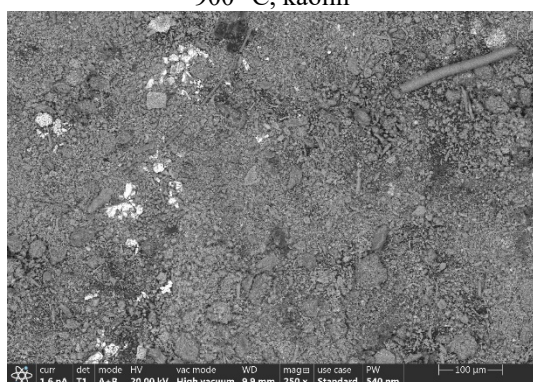
900 °C, perlit



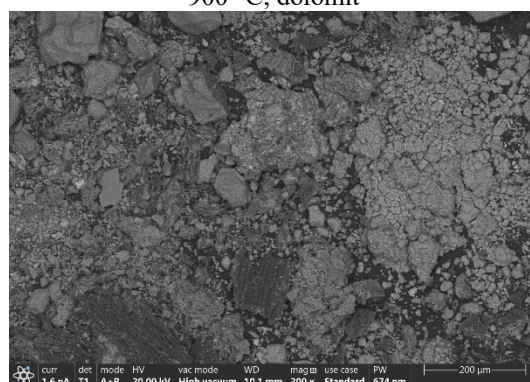
900 °C, kaolin



900 °C, dolomit



900 °C, kovaföld



900 °C, tojáshej

3.7. ábra: A maradékok (bio-koks) SEM felvételei (900 °C)

3.3.2. CHNSO eredmények

A különböző hőmérsékleten és katalizátorok jelenlétében keletkező bio-koks CHNSO eredményeit a **3.1 Táblázat**ban foglaltam össze. Az eredményeket megtekintve látható, hogy a hőmérséklet emelésével a bio-koks széntartalma csökken, ami azzal magyarázható, hogy a krakkolódás nagyobb mértékű. A hidrogén tartalmakat összehasonlítva csökkenés figyelhető meg, bár ez nem minden esetben igaz. Ez teljesen összhangban van azzal az állítással, hogy magasabb hőmérsékleten több hidrogén szabadul fel az alapanyagból. A nitrogéntartalom egyértelműen csökken a hőmérséklet emelésével, ezt magyarázhatja az, hogy a pirolízis során nitrilek, illetve ammónia formájában szabadul fel az alapanyag nitrogén tartalma. A kéntartalom tekintetében nem figyelhető meg semmilyen tendencia.

3.1. Táblázat: A bio-koks CHNSO eredményei

	Katalizátor nélkül	Perlit	Kaolin	Dolomit	Kovaföld	Tojánhéj
400 °C						
C, %	17,16	17,56	22,69	23,72	17,79	42,10
H, %	1,14	1,04	1,59	1,62	1,23	2,37
N, %	1,59	1,25	2,16	2,31	1,54	3,69
S, %	0,89	0,00	0,89	0,00	0,97	2,18
600 °C						
C, %	22,68	21,91	17,68	19,15	18,52	18,95
H, %	2,34	1,05	0,72	0,55	0,59	0,33
N, %	1,51	2,61	1,33	1,17	1,45	1,15
S, %	0,00	3,48	1,11	1,26	0,50	0,00
900 °C						
C, %	7,24	5,54	7,98	7,16	9,24	5,93
H, %	0,65	0,41	1,06	0,53	0,83	1,49
N, %	0,24	0,10	2,12	5,66	0,15	0,20
S, %	1,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

3.3.3. Fűtőérték eredmények

A különböző hőmérsékleten és katalizátorok mellett képződő bio-koks mért fűtőérték eredményeit a **3.2 Táblázat** mutatja. Egyes 600 és 900 °C-on képződő bio-koks fűtőértéke nem volt mérhető, vélhetően túl alacsony a fűtőértékük ahhoz, hogy az általam használt műszerrel mérhető legyen. A meglévő adatok alapján elmondható, hogy a szilárd maradék fűtőértéke csökken a reakció hőmérsékletének emelésével, ez azonban a hiányzó adatok miatt nem jelenthető ki teljes bizonyossággal.

3.2. Táblázat: A bio-koks fűtőérték eredményei

	Katalizátor nélkül	Perlit	Kaolin	Dolomit	Kovaföld	Tojánhéj
400 °C	6,32	6,52	6,11	6,25	8,07	5,80
600 °C	-	-	-	5,22	-	-
900 °C	4,12	-	-	-	5,11	-

4. Összefoglalás

A világ fejlődése minden esetben újabb megoldandó feladatokat hozott magával. A modern kor egyik ilyen feladata a hulladékok kezelésének, ártalmatlanításának és újra felhasználásának kutatása, fejlesztése és optimalizálása. Ez évről évre egyre jelentősegteljesebb kutatási terület. Nem csak környezetvédelmi szempontból fontos, hanem gazdasági és társadalmi megközelítésből is. Az imént említett terület egy kis részlete a szennyvíziszap termo-katalitikus átalakítása, a keletkező termékek minőségjavítása. Ezen a területen ugyan már sok kutatás folyik és vannak ígéretes eredmények, ennek ellenére még vannak hiányosságok is. Az egyik legnagyobb nehézséget talán az jelenti, hogy a szennyvíziszap mint alapanyag összetételét tekintve nem homogén, így a belőle keletkező termékek sem lesznek ugyanolyanok. Ez a nagyobb méretű feldolgozás esetén komoly problémaként merülhet fel. Itt elő is jön a másik nehézség, hogy a jelenlegi eredmények laboratóriumi méretekre vonatkoznak, matematikai modelleken alapulnak, így még kihívásként jelenik meg a méretnövelés. Továbbá szempontként jelenik meg a karbon semlegesség és az érvényben lévő és egyre szigorodó korlátozások, jogszabályok, illetve a fenntartható fejlődés. Összességében elmondható, hogy a szennyvíziszapok kezelésének, felhasználásának kutatása releváns téma a XXI. században, a kutatások során kapott eredmények hasznosíthatóak lesznek a jövőben.

Irodalomjegyzék

- [1] N. Gao, K. Kamran, C. Quan, P. T. Williams: Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review, *Progress in Energy and Combustion Science*, 79 (2020)
- [2] M. Kacprzaka, E. Neczaja, K. Fijałkowska, Anna Grobelaka, A. Grossera, M. Worwaga, A. Rorata, H. Brattebob, Å. Almåsc, B. R. Singh: Sewage sludge disposal strategies for sustainable development, *Environmental Research*, 156, 39-46 (2017)
- [3] K. Fijałkowski, A. Rorat, A. Grobelak, M. J. Kacprzak: The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation, *Journal of Environmental Management*, 203, 1126-1136 (2017)
- [4] M. Collard, B. Teychené, L. Lemeé: Comparison of three different wastewater sludge and their respective drying processes: Solar, thermal and reed beds – Impact on organic matter characteristics, *Journal of Environmental Management*, 203/2, 760-767 (2017)
- [5] C. Huiliñir, M. Villegas: Simultaneous effect of initial moisture content and airflow rate on biodrying of sewage sludge, *Water Research*, 82, 118-128, (2015)
- [6] L. Bennamoun: Solar drying of wastewater sludge: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 1061-1073 (2012)
- [7] C. Huiliñir, M. Villegas: Simultaneous effect of initial moisture content and airflow rate on biodrying of sewage sludge, *Water Research*, 82, 118-128 (2015)
- [8] Q. Li, X. Lu, H. Guo, Z. Yang, Y. Li, S. Zhi, K. Zhang: Sewage Sludge drying method combining pressurized electro-osmotic dewatering with subsequent bio-drying, *Bioresource Technology*, 263, 94-102 (2018)
- [9] M. H. Romdhana, D. Lecomte, B. Ladevie, C. Sablayrolles: Monitoring of pathogenic microorganisms contamination during heat drying process of sewage sludge, *Process Safety and Environmental Protection*, 87/6, 377-386 (2009)
- [10] D. Ma, G. Ji, L. Zhang, D. Wang, Q. Liu, F. Ullah, A. Li: Enhancement of conductive drying of sewage sludge with mechanical compression: Drying kinetics, and interfacial heat transfer behavior, *Science of the Total Environment*, 796, (2021)
- [11] Marco Tomasi Morgano, Hans Leibold, Frank Richter, Dieter Stapf, Helmut Seifert: Screw pyrolysis technology for sewage sludge treatment, *Waste Management*, 73, 487-495, 2018
- [12] Dr. Á. Kárpáti, Dr. L. Vermes, Dr. E. Domokos: Vízgazdálkodás – szennyvíztisztítás, *Környezetmérnöki Tudástár*, (Az anyag a HEFOP 3.3.1-P.-2004-0900152/1.0 téma keretében készült a Pannon Egyetemen.) 10, 2011
- [13] V. SINKEVIČIUS: A BIZOTTSÁG (EU) 2022/1244 HATÁROZATA, a természetközégek és a talajjavító anyagok uniós ököcímkéjére vonatkozó kritériumok megállapításáról, *Az Európai Unió Hivatalos Lapja*, (2022. július 13.)
- [14] K. Fijałkowski, A. Rorat, A. Grobelak, M. J. Kacprzak: The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation, *Journal of Environmental Management*, 203 Part 3, 1126-1136 (2017)

- [15] A. B. Hernández, F. Okonta, N. Freeman: Sewage sludge charcoal production by N₂- and CO₂-torrefaction, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 - 5, 4406-4414, (2017)
- [16] T. Liu, Z. Liu, Q. Zheng, Q. Lang, Y. Xia, N. Peng, C. Gai: Effect of hydrothermal carbonization on migration and environmental risk of heavy metals in sewage sludge during pyrolysis, *Bioresource Technology*, 247, 282-290, (2018)
- [17] P. Manara, A. Zabaniotou: Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 - 5, 2566-2582, (2012)
- [18] J.-P. Cao, P. Shi, X.-Y. Zhao, X.-Y. Wei, T. Takarada: Catalytic reforming of volatiles and nitrogen compounds from sewage sludge pyrolysis to clean hydrogen and synthetic gas over a nickel catalyst, *Fuel Processing Technology*, 123, 34-40, (2014)
- [19] K. Wang, Y. Zheng, X. Zhu, C. E. Brewer, R. C. Brown: Ex-situ catalytic pyrolysis of wastewater sewage sludge – A micro-pyrolysis study, *Bioresource Technology*, 232, 229-234, (2017)
- [20] M. M. Pedroza, J. F. Souza, G. E. G. Vieira, M. B. D. Bezerra: Bio-oil and biogas from the pyrolysis of sewage sludge, and non-isothermal degradation on USY zeolite, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 11, (2017)
- [21] P. Daorattanachai, W. Laosiripojana, A. Laobuthee, N. Laosiripojana: Type of contribution: Research article catalytic activity of sewage sludge char supported Re-Ni bimetallic catalyst toward cracking/reforming of biomass tar, *Renewable Energy*, 121, 644-651, (2018)
- [22] N. Miskolczi, S. Tomasek: Investigation of Pyrolysis Behavior of Sewage Sludge by Thermogravimetric Analysis Coupled with Fourier Transform Infrared Spectrometry Using Different Heating Rates, *Energies* 15, 5116 (2022)
- [23] A. Souri, H. Kazemi-Kamyab, R. Snellings, R. Naghizadeh, F. Golestani-Fard, K. Scrivener: Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement, *Cement and Concrete Research*, 77, 47-59 (2015)
- [24] I. P. Silva, R.M.A. Lima, H. E.P. Santana, G. F. Silva, D. S. Ruzene, D. P. Silva: Development of a semi-empirical model for woody biomass gasification based on stoichiometric thermodynamic equilibrium model, *Energy*, 241 (2022)