



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2022**



**Cellulóztartalmú hulladékok termolitikus átalakításával nyert
„bio-char” hasznosításának vizsgálata**

Készítette: László Andrea Tamara

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. 11. 05.

	Pannon Egyetem Mérnöki Kar	
TDK téma címe: Cellulóztartalmú hulladékok termolitikus átalakításával nyert „bio-char” hasznosításának vizsgálata		
Témavezető(k): Dr. Miskolczi Norbert	A kidolgozás helyszíne(i): MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék	
A téma rövid bemutatás: A világon évente keletkező hulladékok mennyisége jelentősen növekszik; a települési szilárd hulladékok mennyisége 3-4 milliárd tonna, a szennyvíziszapé közel 45 millió tonna évente. Emellett jelentős azon biomassza hulladékok mennyisége, melyek a mezőgazdaság, az erdészeti és az ipar egyéb területein keletkeznek. Ezen hulladékok hosszú távon is fenntartható újrahasznosítása jelenleg több nyitott kérdést vet fel. A perspektivikus megoldások egyike a hulladékok termolitikus átalakítása magas hőmérsékleten (300-1000 °C), mely során hidrogénben, szén-monoxidban és szénhidrogénekben dús gáztermék, különböző szénhidrogénekben dús folyadéktermék (pirolízis olaj, bio-olaj) és nagy széntartalmú szilárd maradék (bio-char) keletkezik. Ezek közül, a gáztermékek és folyadéktermékek hasznosítási lehetőségeit intenzíven kutatják. Ugyanakkor a bio-char további értéknövelt hasznosítására jellemzően kevesebb információ áll rendelkezésre. A bio-char tekintetében elsősorban az energetikai hasznosítás a leginkább vizsgált megoldás. Más részről viszont azok összetétele és felületi jellemzői lehetővé teszik a különböző fizikai és kémiai folyamatokban (pl. gáztisztítás, víztisztítás) történő alkalmazást. A TDK dolgozat során áttekintendő és feldolgozandó a cellulóz alapú hulladékok termokatalitikus átalakításának témakörében az utóbbi években megjelent szakirodalom, különös tekintettel a termékek (pl. bio-char) további hasznosítását vizsgáló közleményekre. A kutatómunka keretében különböző műveleti paraméterek mellett bio-char alkalmazhatósága vizsgálandó azok felületi jellemzőinek kihasználása mellett. Meghatározandó a műveleti paraméterek és a termékek szerkezete közötti összefüggés.		

Tartalomjegyzék

Jelölésmagyarázat.....	1
Bevezetés.....	2
1. Irodalmi rész.....	3
1.1. A szennyvíziszap jelentette probléma	3
1.2. Szabályozási rendszer.....	4
1.3. A szennyvíziszap kezelésének lehetőségei.....	5
1.3.1. Mezőgazdasági felhasználás.....	5
1.3.2. Biogáz.....	5
1.3.3. Égetés	5
1.3.4. Pirolitikus eljárások.....	6
1.3.5. Deponálás	6
1.4. A pirolitikus eljárások és azok termékei.....	6
1.4.1. Elszenesítés	7
1.4.2. Pirolízis.....	7
1.4.3. Elgázosítás.....	8
1.5. A szennyvíziszap hőbomlása során lejátszódó termikus folyamatok.....	8
1.6. A krakkolás, pirolízis termékei.....	9
1.6.1. Gáztermékek.....	9
1.6.2. Bio-olaj.....	9
1.6.3. Bio-szén.....	10
1.7. A bio-szén további felhasználásának lehetőségei.....	11
1.7.1. A bio-szén adszorbensként való alkalmazása	11
1.8. CO ₂ adszorpció jelentősége	12
2. Kísérleti terv, célkitűzések	14
3. Pirolízis kísérletek	14
3.1 Felhasznált anyagok	14
3.2 Kísérleti berendezés	15
3.3 Vizsgálati módszerek	15
3.4 Eredmények és értékelésük	16
4. Adszorpciós-deszorpciós kísérletek	21
4.1 A bio-koks adszorpciós-deszorpciós tulajdonságai (TG-FTIR módszer)	21
4.2 Állóágyas adszorpciós-deszorpciós vizsgálat	23
5. Összefoglalás.....	30

Jelölésmagyarázat

Jelölés	Jelentés
GC	Gázkromatográfia
BET	Fajlagos felület
FID	Lángionizációs detektor
MJ	Megajoule
ppm	(Part per million) Az egész milliommód része
SEM	Pásztázó elektronmikroszkópia
TG-FTIR	Termogravimetria Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával
TCD	Hővezető-képességi detektor

Bevezetés

A népesség folyamatos növekedése az energiafelhasználás növekedésével jár. Jelenleg az energiatermelés jelentős része nem megújuló energiaforrásból, hanem fosszilis energiahordozók felhasználásával történik, amely véges emiatt, valamint a folyamatosan növekedő energiaéhség okán szükséges új, megújuló energiaforrásból előállítható alternatívákat keresni.

Az emberiség lélekszámának folyamatos növekedésével és fejlődésével nemcsak az energia iránti igény növekszik, hanem a mindennapi életvitelből fakadóan a keletkező hulladékok és a keletkező szennyvíz mennyisége is jelentősen nő. A megtisztított szennyvíz után visszamaradó szennyvíziszap szignifikáns mennyiségben marad vissza, amely pusztán deponálással tárolási problémákhoz vezethet, valamint nagy mennyiségben tartalmaz még értéktékes komponenseket, amelyek további felhasználásra alkalmasak. Mennyiségének csökkentése érdekében, az iszap minőségétől függően, azokat különböző eljárásoknak vetik alá, amely során olyan termékeket állítanak elő, amelyek különböző célú további felhasználásra alkalmasak. Az egyre szigorodó szabályozásoknak, valamint a fenntarthatóságra való törekvéseknek köszönhetően egyre nagyobb a jelentősége a szennyvíziszap, illetve az átalakítási eljárások során nyert termékek minél több területen történő további felhasználásának.

Az előbb felsoroltak mellett az emberi tevékenységek következtében az üvegházhatású gázok kibocsátása is jelentős mértékben növekedett az elmúlt évtizedek során, ami további növekedése súlyos problémákat okozhat a környezetünkben. Az üvegházhatású gázok közül a legnagyobb figyelmet a CO₂ mennyiségének csökkentésére fordítjuk. Számos szabályozás és rendelet igyekszik szigorúan korlátozni a CO₂ kibocsátás mértékét, amely így folyamatos kihívás elé állítja a nagy CO₂ kibocsátókat, valamint a kutatókat.

A munkám során cellulóz-tartalmú hulladékból termolitikus eljárással, különböző hőmérsékleten állítottam elő bio-szenet, amelynek vizsgáltam az adszorbensként történő alkalmazhatóságát. Meghatároztam a bio-szén és a keletkező gáztermék mennyiségét és tulajdonságait, majd a bio-szenek adszorpciós-deszorpciós jellemzőit többféle módszerrel követtem nyomon.

1. Irodalmi rész

A következő részben részletesen foglalkozni fogok a szennyvíziszap jelentette problémával, a lerakására és a kezelésére vonatkozó szabályozási rendszerrel. Ezt követően bemutatásra kerülnek a szennyvíziszap lehetséges kezelési módjai, majd a kezelési módok közül a pirolitikus eljárások kerülnek bővebben kifejtésre, továbbá a keletkező termékek jellemzése és további felhasználásáról fog szó esni.

1.1. A szennyvíziszap jelentette probléma

A szennyvíztisztítás során melléktermékként nagy mennyiségű szennyvíziszap marad vissza. A szennyvíziszap további kezelésére különböző további feldolgozási módok ismertek. Európában száraz anyagra vonatkoztatva több mint 11,5 millió tonna szennyvíziszap keletkezett 2010-ben, ami 2020-ra meghaladta a 13 millió tonnát. Magyarországon 2019-ben ~228.000 tonna szennyvíziszap (szárított) keletkezett. A szennyvíziszap mennyisége a lakosság számának és életszínvonalának növekedésével jelentősen és monoton növekszik [1].

Az **1.1. táblázat** a hazánkban az utóbbi időszakban keletkezett lakossági szennyvíziszap mennyiségét foglalja össze.

1.1. táblázat

Magyarországon keletkező szennyvíziszap mennyisége [2]

Év	2014	2015	2016	2017	2018	2019
1000 t	163	178	218	267	234	228

1.2. táblázat

A szennyvíziszap általános összetétele [3]

Hasznosítható anyagok	Iszapvíz	Szabad vagy könnyen eltávolítható iszapvíz (70%)
		Kapilláris víz (20%)
		Pehelyrészecskék nedvességtartalma (2%)
		Sejtben kémiaiilag kötött víz (8%)
	Aprított, őrlött ásványi részecskék	Finom és durvahomok
		Egyéb szemcsés anyagok
Hasznosítást gátló anyagok	Szerves anyagok	N, P, K
	Nyomelemek	Fémes elemek, szerves vegyi anyagok
	Mérgező anyagok	Nehézfémek (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zr)
		Egyéb toxikus anyagok
	Patogének	Baktériumok, vírusok, paraziták, gombák
	Antropogén anyagok	Gyógyszermaradványok, kozmetikumok stb.

A visszamaradó szennyvíziszapban még nagy mennyiségben található értékes anyagok (1.2. táblázat). Ugyanakkor nagy mennyiségben tartalmaz olyan anyagokat is, amelyek gátolják, vagy legalább is nehezítik a felhasználást; ilyenek pl. a nehézfémek, gyógyszermaradványok, valamint a patogének. Az iszap összetétele függ az aktuális évszaktól, a lakosság szokásaitól, a szennyvíztelep közelében lévő üzemektől, valamint a mezőgazdaságtól is [3].

1.2.Szabályozási rendszer

Magyarországon a szennyvíziszap lerakásával a 20/2006. (IV.5.) KvVM rendelet foglalkozik. Uniós szinten a 91/271/EGK irányelv állít fel követelményeket a települési szennyvíz kezeléssel szemben, az irányelvben foglaltakat a 98/15/EK irányelv egyértelműsíti. Magyarországnak Európai Unió tagállami kötelezettségéből adódóan meg kell felelnie különböző kritériumoknak. Mivel egy korszerű környezetvédelmi szempontrendszernek is eleget kell tenni, így létrehozták a szennyvíziszap kezelésére és hasznosítására vonatkozó Szennyvíziszap Kezelési és Hasznosítása Stratégiát, amely célkitűzéseit 2014-2023 között tervezik végrehajtani. Ebből néhány megemlíthető célkitűzést az alábbiakban foglalok össze [4].

- Az iszapkezelés hasznosításokhoz igazodó szintjének elérése
- Az iszapkezelés hatékonyságának növelése
- A mezőgazdasági hasznosítás növelése, vagy legalább szinten tartása, hatékonyságának növelése
- A rekultivációs hasznosítás hatékonyságának növelése
- Az energetikai hasznosítás arányának növelése, a mezőgazdasági és a rekultivációs hasznosítás fölötti iszapmennyiség energetikai hasznosítása
- Szabályozási, intézményi, finanszírozási hiányosságok kezelése

Hazánkban jelenleg a keletkező szennyvíziszap 60%-át települési hulladéklerakóban helyezik el, a maradék 40% leginkább a mezőgazdaságban kerül hasznosításra, de anaerob rothasztásra és tájrehabilitációra (elhagyott bányák feltöltése) is felhasználják. Bár országunkban még nem nagyon elterjedt, de energetikai célokra is alkalmazható az iszap, ebben az esetben az égetés során hasznosulni fog az iszap energiatartalma ezenfelül azon iszapok is felhasználásra kerülhetnek, amelyek olyan toxikus összetevőket tartalmaznak, amelyek miatt mezőgazdasági célokra nem lehet alkalmazni. Ennek ellenére mégis felvetődnek mind technológiai, mind környezetvédelmi fenntartások az égetéssel kapcsolatban, ugyanis az égetés

során visszamaradó maradékban koncentrálnak a nehézfémek, mérgező szennyezések, valamint az égetésből visszamaradó anyagot is ártalmatlanítani kell [4][8].

1.3.A szennyvíziszap kezelésének lehetőségei

A következő fejezetekben a szennyvíziszap különböző kezelési módjai kerülnek kifejtésre.

1.3.1. Mezőgazdasági felhasználás

A szennyvíziszapot a mezőgazdaságban kétféle módon tudják alkalmazni, az egyik hasznosítási módja a szennyvíziszap injektálása a föld mélyebb rétegeibe vetés előtt vagy termés aratását követően. Így az a következő vegetációs időszakig stabilizálódni tud, vagyis lecsökken a patogén és fitotoxikus hatása. Az injektálás során 3-10% szárazanyag tartalmú sűrített iszapot juttatnak a talajba. Másik módja a komposztálás. Mint ahogy azt az **1.2. táblázat** is mutatja még rengeteg értékes tápanyag található a szennyvíziszapban, amely így megfelelő tápanyagforrás lehet a föld számára, továbbá mivel a népesség és annak életszínvonala is folyamatosan növekszik, a szennyvíziszap mennyisége is folyamatosan növekedni fog [5].

1.3.2. Biogáz

A biogáz előállítására legnagyobb mennyiségben a szennyvíziszap áll rendelkezésre. Alacsony metántartalma miatt szükséges valamilyen nagy szénhidráttartalmú anyaggal dúsítani pl.: silókukorica, szemescirok. A szennyvíztisztító telepen keletkező gravitációs úton elősűrített nyersiszap, majd a gépi elősűrített fölősiszap, valamint külső víztelenített iszapok egy homogenizáló tartályba kerülnek bevezetésre. A beszállított egyéb hulladékokat vagy sterilizálásra majd homogenizáló tartályba, vagy egyből a homogenizáló tartályba vezetik be. Ezután a homogenizált iszap az anaerob rothasztóba kerül, ahol megtörténik az anaerob iszapstabilizálás. Az anaerob iszapstabilizáláskor biogáz elegy keletkezik, az iszap szerves anyag tartalmának közel fele elbomlik, megszűnik a szaghatás és az iszap mennyisége a felére/harmadára csökken. A keletkező biogáz elegy közel 2/3-a metán, 1/3-a szén-dioxid és kisebb mennyiségben hidrogént, kén-hidrogént, oxigént és nitrogént is tartalmaz. A fejlődött gáz egy rugalmas membrán segítségével kerül tárolásra. A maradék rothasztott iszap centrifugálással való víztelenítését követően elszállításra kerül [6][7].

1.3.3. Égetés

Szennyvíziszapok égetésére akkor kerül sor, amennyiben olyan komponenseket tartalmaznak, amelynek következtében azokat a mezőgazdaságban már nem tudják alkalmazni, vagy egyéb okokból nem használják fel. Az égetésre a víztartalom csökkentése után kerül sor.

Az égetéses termikus eljárások közül hármat különböztetünk meg a monoégetést, az együttegetést és az alternatív eljárásokat [8].

1.3.4. Pirolitikus eljárások

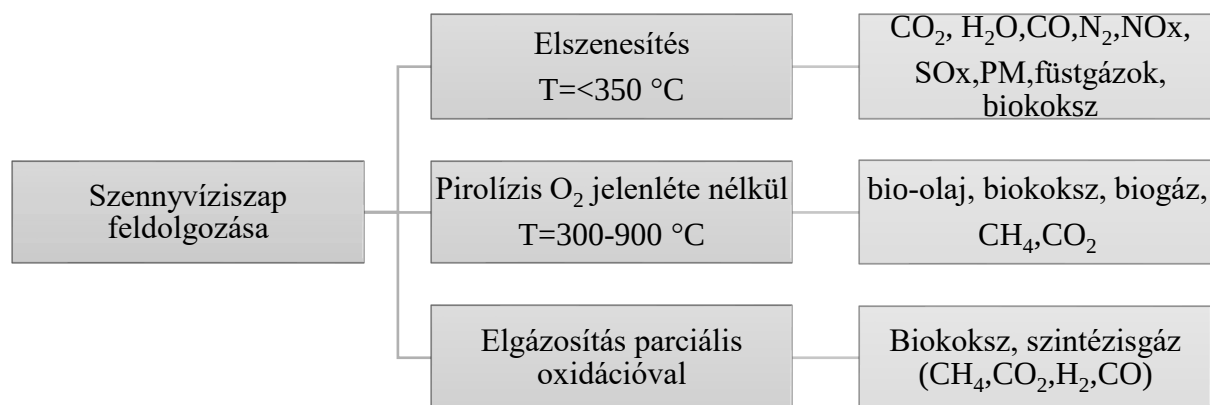
A pirolitikus eljárások az égetésen belül az alternatív eljárások közé kerülnek besorolásra. Ide soroljuk a torrefikációt, a hidrotermikus karbonizációt, a pirolízist és az elgázosítást. Termékként jellemzően bio-szén, bio-olaj és CO_2 , H_2O , CO , N_2 , NO_x , SO_x tartalmú gáztermék keletkezik az alkalmazott eljárás és a műveleti paraméterek függvényében [8]. Az eljárások az **1.5 fejezetben** kerülnek bővebb kifejtésre.

1.3.5. Deponálás

Deponálás során a keletkezett szennyvíziszap elhelyezése hulladéklerakóban történik, azonban így az iszapban található értékes komponensek nem fognak hasznosulni. Mivel ez a megoldás nem illik bele a körkörös gazdaság elvébe, továbbá a jogszabályok is előírják, hogy csökkenteni kell a lerakása szánt mennyiségét [8].

1.4. A pirolitikus eljárások és azok termékei

A különböző, pirolízisen alapuló termikus módszerek a szennyvíziszap kezelésének hosszú távon is perspektivikus megoldási lehetőségei (**1.1. ábra**).



1.1 ábra
A pirolitikus eljárások főbb csoportjai [9]

A termikus eljárások jellemző hőmérséklet-tartományait, a tartózkodási időt és a termékszerkezetet az **1.3. táblázat** tartalmazza [10].

1.3. táblázat

A termikus eljárások főbb jellemzői [10]

Alkalmazott eljárás	Hőmérséklet °C	Tartózkodási idő	Hozamok		
			Bio- szén	Bio- olaj	Gáztermék
Torrefikáció	290	10-60 perc	80	0	20
Hidrotermikus karbonizáció	180-300	1-16 óra	50-80	5-20	2-5
Pirolízis	300-700	<2 mp	35	30	35
	500-1000	óra-nap	12	75	13
Elgázosítás	750-900	10-20 mp	10	5	85

1.4.1. Elszenesítés

Elszenesítés során beszélhetünk torrefikációról, vagy hidrotermikus karbonizációról. A torrefikáció során a pirolízishez alacsonyabb felfűtési sebességet és hosszabb tartózkodási időt alkalmaznak, amelynek hatására nagyobb mennyiségben keletkezik bio-szén, míg a bio-olaj és a gáztermék mennyisége jóval kevesebb. A torrefikációt 400 °C alatt végzik. A művelet során az alapanyag nedvességtartalma és a benne található illékony anyagok mennyisége csökken, addig a C/H arány nő. Hidrotermikus karbonizációról abban az esetben beszélünk, amikor a magas nedvességtartalommal (70-80%) bíró szennyvíziszapot nyomás alatt 180-250 °C hőkezelésnek teszik ki. Termékként hydro-char, keletkezik. Alkalmazhatják előkezelésként, pirolízis, elgázosítás és égetés előtt, mert a víztartalom mellett a nehézfém tartalmának mennyisége is csökken [10].

1.4.2. Pirolízis

A szennyvíziszap egyik legtisztább ártalmatlanítási módja a pirolízis. A pirolízis során a magas hőmérsékletnek köszönhetően az emberi egészségre, valamint a környezetre káros összetevők elbomlanak, míg a tápanyagok koncentrálnak. A pirolízis 300-900 °C között O₂ jelenléte nélkül zajlik, általában N₂ vagy CO₂ atmoszférában. A biológiailag lebomló szerves anyagok 150-400 °C között, míg a biológiailag nem lebomló szerves anyagok 400-550 °C hőmérséklet tartományban szenvednek hőbomlást. Termékként biogáz, bio-olaj és bio-koks keletkezik. A CO₂ és a nehézfémek emissziója kicsi. A szennyvíziszap pirolízise a felfűtési sebességtől és az időtartamától függően kétféle módon történhet. Az úgynevezett lassú pirolízis 1-100 °C/perc, míg a gyors pirolízis 1000 °C/perc felfűtési sebességgel történik. Mindkét esetben a pirolízis során keletkezik egy H₂, CO, CO₂, CH₄ és C₂-C₅ komponenseket tartalmazó gázfázis, két fázisból álló folyadék fázis, amely tartalmaz egy olajos és egy vizes fázist, valamint a visszamaradó szilárd termék. Abban az esetben, ha alacsonyabb hőmérsékleten, hosszabb ideig zajlik a pirolízis, nagyobb mennyiségben marad vissza bio-koks, míg közepes

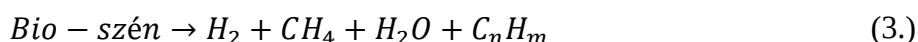
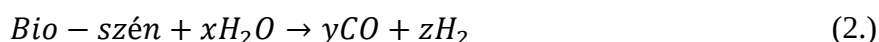
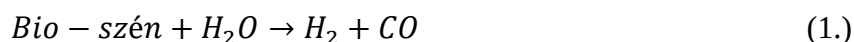
hőmérsékleten rövidebb ideig tartó pirolízis során nagyobb mennyiségben keletkezik bio-olaj [1][9].

1.4.3. Elgázosítás

A termikus eljárások közül az elgázosítás során parciális oxidáció történik különböző atmoszférákban (O_2 , levegő, gőz) magas hőmérsékleten ($<800\text{ }^\circ\text{C}$). Szilárd terméként kátrány marad vissza, míg a keletkező gázban nagy mennyiségben lesz H_2 jelen a CO , CO_2 , CH_4 , N_2 mellett. A gáz összetételét jelentősen befolyásolja az alkalmazott atmoszféra. Oxigén atmoszférában történő elgázosítás során kedvezőbb összetételű termék gáz keletkezik. Gőz alkalmazása esetén növekedni fog a metán és a szénhidrogének koncentrációja [9].

1.5. A szennyvíziszap hőbomlása során lejátszódó termikus folyamatok

A szennyvíziszap termikus hőbomlása során a hőmérséklet növekedésével különböző folyamatok játszódnak le. A termikus degradáció vízvesztéssel kezdődik, amely $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ -ig játszódik le. A vízvesztést követő lépés az elsődleges degradáció, amely általában $200\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ között zajlik. Az elsődleges degradáció során alkoholok és szénhidrogének keletkeznek, valamint CO_2 , CH_4 és H_2 szabadul fel. A hőmérséklet további emelésével $350\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ között végbemegy a másodlagos degradáció, ahol már megjelenik a korábban említett termékek mellett a CO is. A másodlagos degradációt követi a teljes degradáció $550\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ -ig, amelynek terméke a bio-koks, valamint CO_2 , H_2 , CO [1]. A lehetséges lejátszódó reakciókat az (1)-(12) egyenletek mutatják be [11].



Boudouard-reakció



Vízgáz reakció



Bio-szén elégetése

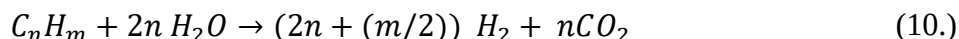


Metán bomlása





Vízgőzös reformálás



Metán reformálása



1.6. A krakkolás, pirolízis termékei

Fontos megemlíteni, hogy a termékek tulajdonságait befolyásolja a szennyvíziszap minősége, a technológiai paraméterek, a pirolízis típusa, a nyomás, a fűtés sebessége és az alkalmazott termikus módszer [1].

1.6.1. Gáztermékek

A pirolízis és a krakkolás során keletkező gázelegy leginkább H_2 , CO , CO_2 , CH_4 és C_2 - C_5 komponenseket tartalmaz. Abban az esetben, ha gőz is alkalmazásra kerül a pirolízis során, növekedni fog a metán és a szénhidrogének koncentrációja. A hőmérséklet és a fűtési sebesség növelésével a gáztermék hozama növekszik, azonban amennyiben lassú pirolízis történik, úgy nagyobb mennyiségben keletkezik gáztermék. Ezzel szemben gyors pirolízis esetén kevesebb gáztermék keletkezik. A keletkező komponensek eloszlását tekintve 300 °C körül a C_2 - C_5 tartalmú vegyületeknek lokális maximuma van, majd a hőmérséklet emelésével mennyiségük folyamatosan csökken. A CO mennyisége 380 °C-400 °C körül éri el a maximum értékét és mennyisége a hőmérséklet emelésével a metán reformálási reakció miatt (11) folyamatosan csökken. A gáztermék metántartalma 600 °C körül jelentős, majd a hőmérséklet emelésével metánbontási reakciók miatt (8) csökken [9][12].

1.6.2. Bio-olaj

A pirolízis során keletkező sötétbarna folyadék két fázisból áll, egy vizes és egy szerves fázisból. A szerves fázisban található benzol, toluol, sztirol, naftalin, fenol stb. vegyület is. Az *Hiba! A hivatkozási forrás nem található.* **ban** bemutatásra kerülnek, a jellemző módon 450-700 °C között lejátszódó során keletkező vegyületek [13].

A bio-olaj további felhasználása általában fűtőanyagként történik, annak alacsony fűtőértéke (~30MJ/kg) ellenére. Alternatív motorhajtóanyagként történő alkalmazása problémákba ütközhet, hiszen magas víztartalommal rendelkezik, alacsony a fűtőértéke,

valamint magas a nitrogén és oxigén tartalma. Felhasználható ugyanakkor olefinek, aromás vegyületek vagy hidrogén előállítására is [11].

1.4. Táblázat

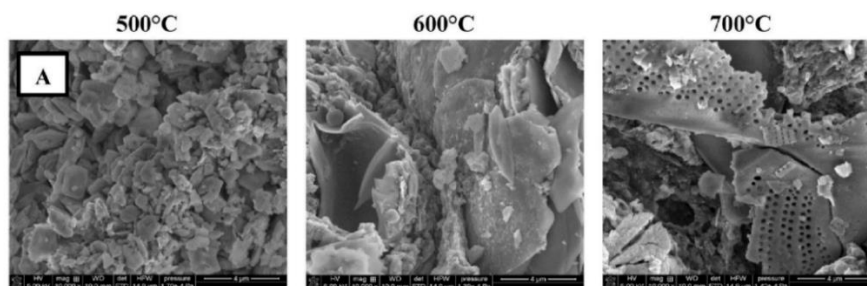
450 °C-700 °C közötti pirolízis során keletkező bio-olaj komponensek [11]

Vegyületek	Koncentráció (%)	Vegyületek	Koncentráció (%)
Oxigén tartalmú vegyületek		Szénhidrogének	
Savak	2,07-5,53	Aromások	0,33-9,21
Ketonok	2,82-11,72	Alifások	0,27-0,29
Fenolok	15,28-18,03	Nitrogéntartalmúak	
Alkoholok	4,65-6,36	Nitrilek	1,49-2,73
Furánok	2,34-3,10	Piridinek	0,42-0,57
Éterek	0,84-1,87	Pirazinok	1,07-1,51
Észterek	0,58-0,88	Aminok	1,06-1,47
Szacharidok	2,23-4,44	Amidok	1,27-1,45
Aldehidek	0,45-1,74	Pirrolok	2,48-4,78
Karboxil-anhidridek	0,09-0,31	Kéntartalmú komponensek	0,98-1,23

A pirolízis és krakkolás során általában 570 °C-ig a bio-olaj hozama növekedik, majd 570 °C fölött inkább a gázalmazállapotú komponensek képződése kerül előtérbe, míg a bio-olaj hozama csökken. Míg 500 °C alatt inkább alifás vegyületekben gazdag a keletkező bio-olaj, addig 500 °C felett nitrogén tartalmú aromás vegyületek keletkeznek. Katalizátorok tekintetében a HZSM-5 katalizátor segít leginkább az aromás tartalom növelésében [11].

1.6.3. Bio-szén

A termikus eljárások harmadik terméktípusaként bio-szén keletkezik. A bio-szén összetételét jelentősen befolyásolja az alkalmazott eljárás hőmérséklete, valamint a kiindulási alapanyag összetétele [1]. A bio-szén morfológiáját az **1.2. ábra** mutatja.



1.2 ábra

A bio-szén morfológiája [14]

A hőmérsékletének növelésével növekszik a pórusméret, a fajlagos felület, a hamu tartalom, a pH és a fémtartalom is, míg a N és H tartalom, az O:C arány és a bio-szén hozama csökken. Ezen paraméterek befolyásoló hatását az **1.5. táblázat** szemlélteti.

1.5. Táblázat

Bio-szén összetételének alakulása a hőmérséklet függvényében [15]

	Pirolízis hőmérséklete				
	450 °C	500 °C	550 °C	650 °C	750 °C
Hozam %	41,3	40,0	32,3	29,6	28,9
Hamutartalom %	32,3	32,9	41,3	44,8	49,0
C	42,2	43,8	40,8	40,5	42,3
H	2,5	2,1	2,0	1,8	1,4
N	2,9	2,7	2,4	2,2	1,0
S	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4
O	19,2	17,4	12,4	9,5	5,1
C/H	17,2	21,0	20,8	23,1	30,5
C/N	14,8	16,3	17,2	18,6	44,6
C/O	2,2	2,5	3,3	4,3	8,3

A magasabb hőmérsékleten előállított bio-szén nagyobb fajlagos felülettel rendelkezik, valamint a mikroporozitása is nagyobb, ebből következik, hogy nagyobb adszorpciós képességgel rendelkezik [14].

1.7.A bio-szén további felhasználásának lehetőségei

A bio-szén széles körben alkalmazható a legkülönbözőbb célokra. Európában napjainkban a bio-szenek ~90%-át az állattenyésztésben hasznosítják. Alkalmazhatják alom vagy hígtrágya kezelésben, ahol csökkenti a szagokat, továbbá etetés során takarmány-kiegészítőként, csökkenti a hasmenés gyakoriságát és javítja a takarmányfelvételt [16]. Azokon a helyeken, ahol tápanyagban szegény a talaj, mint a trópusokon, a kezeletlen bio-szén pozitív hatással van a talajra, megnöveli a víztároló képességét, segíti a levegőztetést, valamint megnöveli a talaj pH értékét, ezzel növelve a kijutó tápanyagok mennyiségét is. Felhasználják még az építőiparban, hiszen rendkívül alacsony a hővezető képessége és a tömegéhez képest hatszoros mennyiségű víz megkötésére képes [16].

1.7.1.A bio-szén adszorbensként való alkalmazása

Bár az aktív szén széles körben alkalmazható eredményesen adszorbensként, a magas adszorpciós kapacitása miatt, azonban relatív magas ára és a regenerálási korlátjai megnövelik a működési költségeket. Ezen okból kifolyólag elkezdett növekedni az érdeklődés az alacsonyabb költségű adszorbensek iránt. A bio-szén mint adszorbens közel tizedébe kerül a többi adszorbenshez képest [17].

A bio-szén adszorbensként való alkalmazása során sokféle szennyezőanyag megkötésére alkalmas. Ilyen szennyezőanyag lehet az antibiotikum a szennyvízben, a nehézfémek, mint a

Cd, Cu, Zn és Pb, amelyeket nagyobb mértékben képes adszorbeálni, mint az aktív szén. Alkalmazzák továbbá textilfestékek eltávolítására is, amelyeknél szintén ígéretesebbnek bizonyul, mint az aktív szén [1].

A CO₂ megkötés során az adszorpció a CO₂ gázmolekula és a bio-szén közötti van der-Waals-erők révén megy végbe. A bio-szén adszorpciós képessége függ a fajlagos felülettől, a pórusmérettől és a pórustérfogattól is. A nagyobb fajlagos felülettel több aktív hely jár, amelyen fizikai adszorpció révén így nagyobb mértékben képes megkötődni a CO₂. Fellelhetőek olyan kutatások, amelyekben normál hőmérsékleten adszorbensként alkalmazott bio-szén megtartja a megkötött CO₂ jelentős részét, így széntárolóként is alkalmazható [17].

Az bio-szénből készülő adszorbens felületének növelése érdekében alkalmazhatnák valamilyen fizikai, vagy kémiai módszerrel történő aktiválást, amely módosítja a szorbens felületét, ezzel megnövelve a szorpciós kapacitását. Egyik ilyen lehetséges aktiválási módszer a gőzzel történő aktiválás, ahol a szennyvíziszapot részlegesen elgázosítják, így fokozva az illékonyt és a kristályszerkezet kialakulását [1]. Az **1.6. táblázat** mutatja be a lehetséges aktiválási módokat.

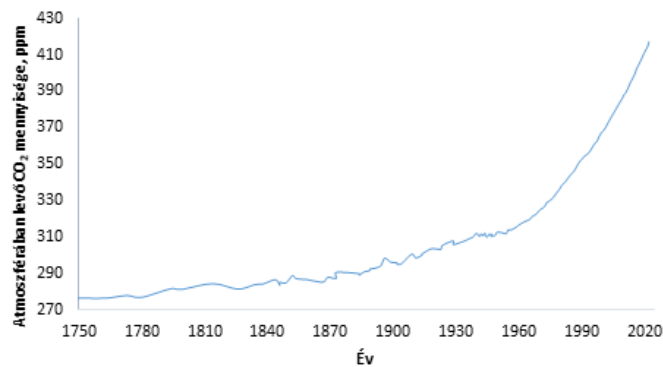
1.6. Táblázat

Bio-szén aktiválási lehetőségei és azok hatása [18]

Aktiválás módja	Aktiválás hatása
Savakkal	Eltávolítja a szennyeződések, savas funkciós csoportok bevitele
Lúggal	Fajlagos felület megnövelése, oxigén-tartalmú funkciós csoportok bevitele
Oxidáló-ágenssel	Oxigén-tartalmú funkciós csoportok bevitele
Fém oxiddal	Fokozza az adszorpciós kapacitást, a mágneseességet, a katalitikus teljesítményt
Szénnel	Megnöveli a fajlagos felületet
Gőzzel, gázzal	Megnöveli a fajlagos felületet, javítja a bio-szén struktúráját

1.8. CO₂ adszorpció jelentősége

Az *Hiba! A hivatkozási forrás nem található.* szerint az 1750-1800-as években az atmoszféra CO₂ tartalma ~278 ppm volt, míg napjainkra ez közel 50%-kal emelkedett elérve a 417 ppm-et, ez az érték az IPCC előrejelzése szerint 2100-ra akár az 570 ppm is lehet. Következésként a Föld átlagos hőmérséklete 1,9 °C-kal növekedik, amely olyan nagyméretű környezeti hatásokkal jár, mint aszályok, szélsőséges hőhullámok, gleccserek olvadása, valamint a tengerszint megemelkedése. Ezen következményeket már napjainkban is tapasztaljuk, ennél fogva közös érdek, hogy a CO₂ emisszió csökkenjen [19].



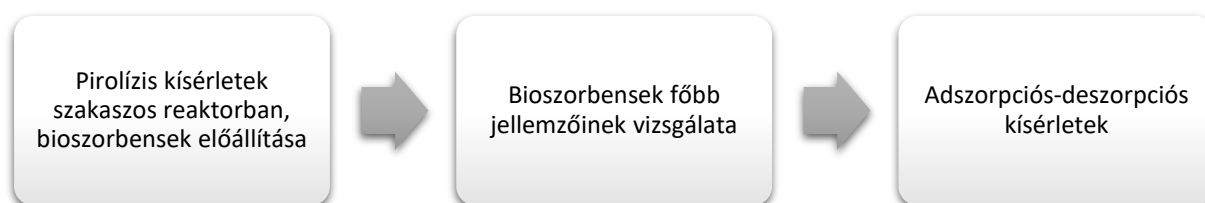
1.3.ábra

CO₂ tartalom mennyisége az atmoszférában (1750-2022) [20]

A CO₂ mennyiségének csökkentésére szolgáló technológiákat három csoportba soroljuk: égetés előtti CO₂ eltávolítás, égetés utáni CO₂ eltávolítás és oxi-égetés. A bio-szénnel végzett szorpció az előbb felsoroltak közül a második csoportba sorolható, mely jellemzően az alacsony kockázatú technológiák közé tartozik. Technológiai szempontból az adszorpció kedvező, hiszen alacsony az energiaszükséglete, széles hőmérséklet és nyomástartományban alkalmazható, könnyen regenerálható a szorbens, anélkül, hogy bármilyen nem kívánt melléktermék keletkezne. Az elmúlt években több adszorbenssel is folytattak kísérleteket, mint zeolitok, aktív szén, azonban nagymértékű használatuk magas költségekkel jár [19].

2. Kísérleti terv, célkitűzések

TDK dolgozatom célja szennyvíziszap pirolízisének vizsgálata, és a pirolízis során keletkezett szilárd termék (bio-char) további értéknövelt hasznosításának vizsgálata volt. Kutatómunkám során a felhasznált alapanyagból először különböző reakciókörülmények között bio-szorbenseket állítottam elő, majd azok tulajdonságainak meghatározása után vizsgáltam az adszorpció-deszorpció tulajdonságait (**2.1. ábra**).



2.1. ábra
A kísérleti terv

3. Pirolízis kísérletek

A következő fejezetekben a pirolízis kísérletek kerülnek bemutatásra.

3.1 Felhasznált anyagok

A pirolízis kísérletekben alkalmazott alapanyag (állattenyésztés során keletkező szarvasmarha trágya) főbb tulajdonságait a **3.1. táblázat** foglalja össze. A felhasznált alapanyag a táblázatban felsorolt összetevőkön kívül egyéb elemeket is tartalmazott (pl. Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca). Ezek összesített koncentrációja 13,5% volt.

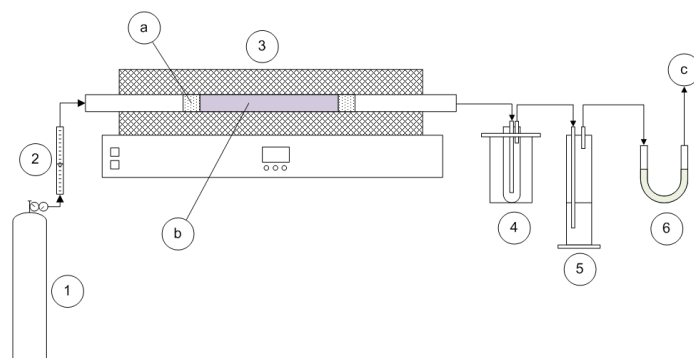
3.1. Táblázat

A felhasznált marhatrágya főbb tulajdonságai [21]

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
Egyéb	13,5

3.2 Kísérleti berendezés

A pirolízis kísérletek során alkalmazott berendezést a **3.1. ábra** mutatja. Az alapanyag pirolíziséhez vízszintes csőreaktort használtam. Az alkalmazott hőmérséklet 400, 600 és 900 °C volt. N₂ atmoszférában történt a pirolízis és az elgázosítás is. A pirolízis során vízgőzt nem alkalmaztam, kivéve a 900 °C hőmérsékletet, ahol a kísérleteket vízgőz (5 g/perc) jelenlétében is megismétltem.



3.1. ábra

A pirolízis kísérleteknél alkalmazott berendezés elvi vázlata
(1-nitrogén, 2-rotaméter, 3-reaktor, 4-hűtő, 5-mosó, 6-szilikagél; a-üveggyapot, b-alapanyag, c-gáztermékek)

A reaktorba bemért alapanyag mennyisége 60g volt. A megfelelő mennyiségű bio-kokszt előállítás miatt a kísérleteket többször megismétltem. A reakcióidő a vizsgálati hőmérséklet elérése után 40 perc volt. A felfűtési szakaszban a fűtés sebessége 100 °C/perc volt. Az inert közeg biztosítása miatt nitrogén gázt alkalmaztam (20 ml/perc). A gáztermékeket kondenzátoron vezettem keresztül, majd egy vizes mosó és egy szilikagéllal töltött oszlop következett. Ezután a gáztermékeket egy Tedlar zsákba gyűjtöttem a GC-FID és GC-TCD elemzésekhez. A pirolízist követően a termékeket lemértem, és a tömegmérleg alapján számítottam a termékhozamokat.

3.3 Vizsgálati módszerek

A következő fejezetben a vizsgálati módszerek kerülnek bemutatásra.

3.3.1 Gáztermékek elemzése

A gáztermékek összetételét DANI típusú gázkromatográfval vizsgáltam, amely programozott injektorral és lángionizációs detektorral volt felszerelve. A kromatográfba Rtx-1 PONA type 100 m hosszú, 0,25 mm belső átmérőjű és 0,5 µm filmvastagságú kolonna került. Az analízist izoterm körülmények között, 35°C-on végeztem. A detektor és az injektor

hőmérséklete 230 °C volt. A kromatogrammok kiértékelése Clarity szoftver segítségével történt.

A gáztermékek szén-dioxid tartalmát szintén gázkromatográfiával határoztam (DANI típusú gázkromatográf TCD detektorral). A minták elemzése során az oszloptér hőmérsékletét 5 percig 85 °C-on, majd 15 °C/perc fűtési sebességgel 90 °C-ra emelve, majd ezen hőmérsékletet 1,5 percig tartva zajlott a mérés.

3.3.2 SEM vizsgálat

A pirolízis kísérletekben előállított bio-char felületét Apreo S LoVac műszerrel (FEI/ThermoFischer) vizsgáltuk, amely energiadiszperzív röntgenspektrométerrel (AMETEK, Octane Elect Plus) volt kapcsolva. A SEM vizsgálatokat a Pannon Egyetem, Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ, Anyagmérnöki Intézeti Tanszéken készítették.

3.3.3 CHNSO vizsgálat

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

3.3.4 Fűtőérték meghatározása

A fűtőérték meghatározására Anton Parr 6200 Izoperibolikus kaloriméterrel történt (MSZ 19954:1971 szabvány szerint), amely kivehető 1108 oxigén égetőbombával és A391DD ovális mérőedénnyel rendelkezett. A mérést 0,5-1 g mennyiségű mintával végeztem.

3.3.5 Felületanalitikai vizsgálat

A bio-koks felületanalitikai jellemzőit a Fenntartható Megoldások Laboratóriumában vizsgálták Micromeritics 3Flex 3500 típusú berendezéssel.

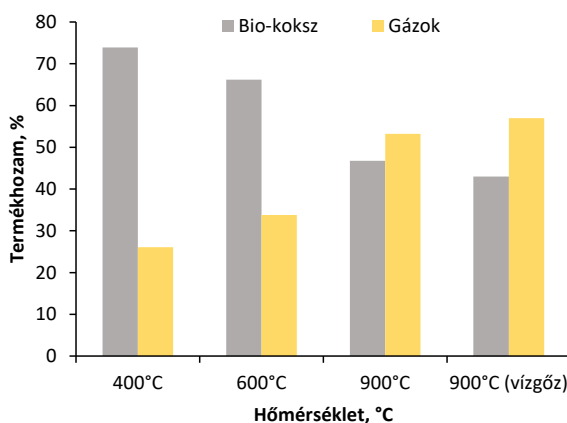
3.4 Eredmények és értékelésük

A következő fejezetekben a kapott eredmények kerülnek bemutatásra és értékelésre.

3.4.1 Termékhozamok

A különböző hőmérsékleten végzett pirolízis során kapott termékek hozamait a **3.2. ábra** foglalja össze. Az ábrán jól látható, hogy a termékhozamok a szakirodalmi hivatkozásoknak megfelelő módon alakultak, vagyis a hőmérséklet növelésével a bio-koks hozama csökkent, míg a keletkező gázok mennyisége növekedett.

Megjegyzendő, hogy az alkalmazott kísérleti reaktorkonstrukcióval nem keletkezett folyadéktermék. A 900 °C-on, vízgőz nélkül és annak jelenlétében végzett kísérlet során megfigyelhető, hogy a vízgőz alkalmazásával megnőtt a gáztermékek hozama, míg a bio-koks mennyisége csökkent. A bio-koks mennyiségének a csökkenése a Boudouard-reakcióval ((4) reakcióegyenlet) míg a vízgőz jelenlétében megnövekedett gázhozam a vízgáz-reakcióval magyarázható ((5)-(6) reakciók).



3.2. ábra

A pirolízis kísérletek során kapott termékek hozamai

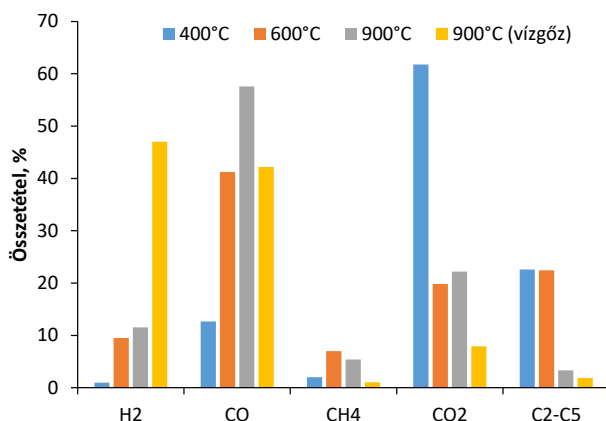
3.4.2 Gáztermék összetétele

A különböző hőmérsékleten végzett pirolízisben kapott gáztermékek összetételét a **3.3. ábra** foglalja össze. A kísérleti eredmények alapján elmondható, hogy a hőmérséklet emelésével a H₂ mennyisége folyamatosan növekedett a keletkezett gáztermékben. Abban az esetben pedig amikor vízgőzt is alkalmaztam a pirolízis során, a H₂ mennyisége még tovább növekedett. Ebben az esetben a gáztermékben közel 50% volt a hidrogén aránya, melynek oka a vízgáz-reakció volt. Ilyen körülmények között az alapanyagban lévő és a reakció során keletkezett szénhidrogének vízgőz hatására elbomolnak ((8) és (9) reakciók).

A CO mennyisége a gáztermékben szintén növekedett a hőmérséklet növekedésével. Azonban vízgőz alkalmazásakor a mennyisége kevesebb volt, mint az azonos hőmérsékleten vízgőz jelenléte nélkül végzett pirolízis során, mivel a vízgőz elsősorban a hidrogén keletkezésének kedvezett. Emiatt a többi komponens mennyisége a hidrogén arányának növekedésével csökkent.

A CH₄ mennyisége a hőmérséklet növelésével 600 °C-ig növekedett, majd 900 °C esetén a vízgáz reakció miatt csökkent, míg vízgőz alkalmazása esetén jelentősen lecsökkent. A CO₂ mennyisége 400 °C-nál volt a legmagasabb, míg vízgőz alkalmazása mellett a legkevesebb. Magas hőmérsékleten a CO₂ mennyiségét a Boudouard reakció nagyobb arányban történő

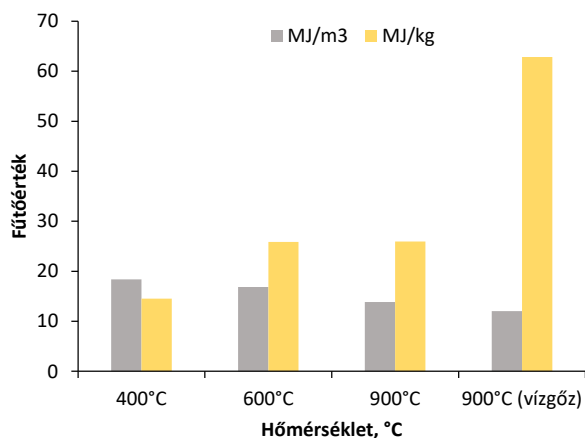
lejátszódása is csökkentette. A C_2 - C_5 tartalmú vegyületek a 900 °C-on alacsonyabb mennyiségben keletkeztek, mint 400 °C és 600 °C-on.



3.3. ábra

A pirolízis kísérletek során kapott gáztermékek összetétele

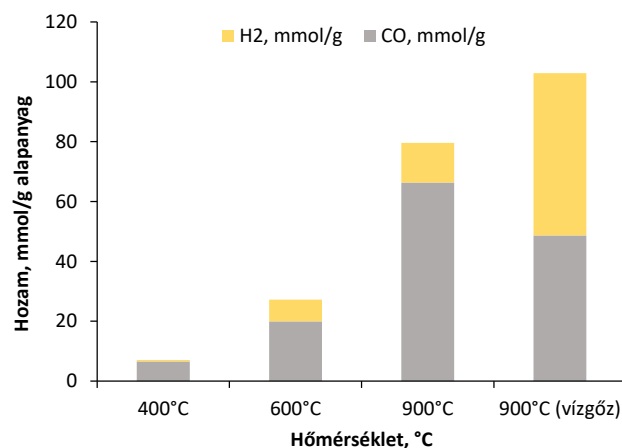
A kísérlet során keletkező gáztermékek fűtőértékeit a **3.4. ábra** mutatja. A mérési eredmények alapján a hőmérséklet növelésével a minták fűtőértéke MJ/m³-re vonatkoztatva csökkent, míg MJ/kg-ra vonatkoztatva növekedett. Ennek magyarázata a krakkolási reakciók gáztermékek C/H arányára gyakorolt hatása volt. Jól látható volt, hogy a hidrogén mennyisége mol%-ban kifejezve jelentősen nőtt a hőmérséklet növelésével, különösen a vízgőz jelenlétében.



3.4. ábra

A pirolízis kísérletek során kapott gáztermékek fűtőértékei

A pirolízis során keletkező gáztermék szintézisgáz (hidrogén és szén-monoxid) tartalmát a **3.5 ábra** mutatja be. Az irodalmi adatoknak megfelelően a hőmérséklet növelésével a szintézisgáz mennyisége monoton nőtt, és a legnagyobb mennyiségben 900 °C-on vízgőzzel végrehajtott pirolízis során keletkezett. Ennek oka a hidrogén jelentős növekedése volt.

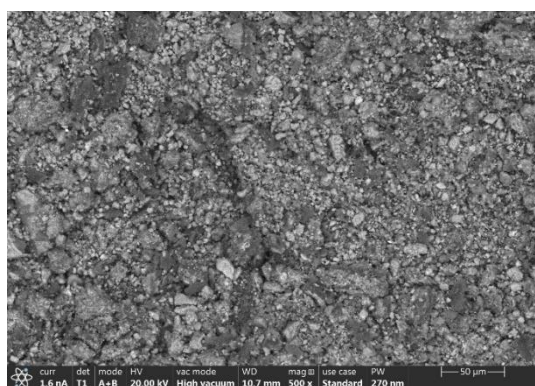


3.5 ábra

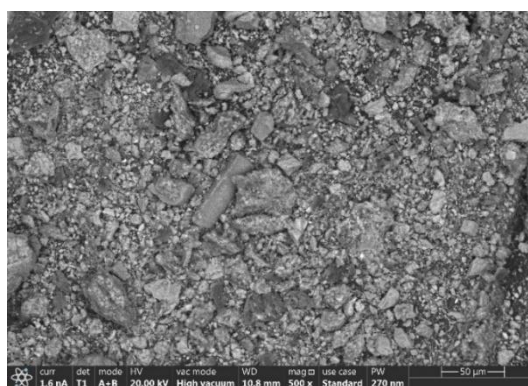
A pirolízis kísérletek során kapott gáztermékek szintézisgáz tartalma

3.4.3 Biochar tulajdonságai

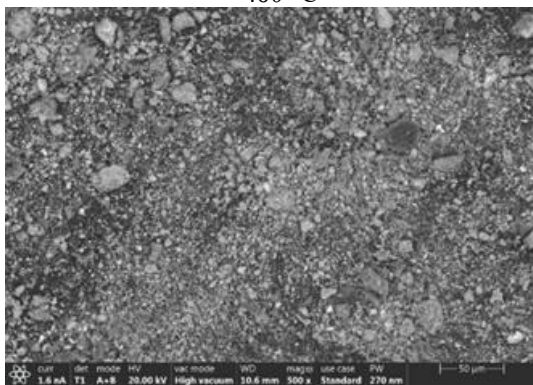
A pirolízis kísérletekben előállított bio-szorbensek morfológiai tulajdonságait pásztázó elektronmikroszkópiai módszerrel követtem nyomon. A SEM felvételeket a Pannon Egyetem, Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ, Anyagmérnöki Intézeti Tanszéken készítették (3.6. ábra).



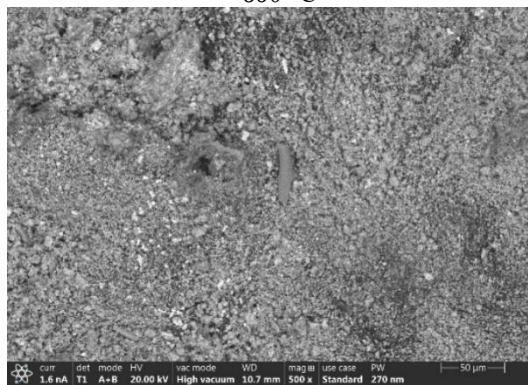
400 °C



600 °C



900 °C



900 °C, vízgőz

3.6. ábra

A pirolízis kísérletek során kapott bio-koks SEM felvételei

A SEM felvételek alapján elmondható, hogy a szemcsék mérete a 600 °C-on előállított szorbens esetén tűnik nagyobbaknak, míg a 900 °C-on vízgőz jelenlétében előállított bio-szorbens esetén a többi szorbenshez képest viszonylag homogén a felvételen látható szemcsék mérete, valamint a szemcsemérete is sokkal kisebb.

A bio-kokszt felületanalitikai jellemzőit a Fenntartható Megoldások Laboratóriumában vizsgálták Micromeritics 3Flex 3500 típusú berendezéssel. A BET felület tekintetében az egymáshoz viszonyított felületük alapján a 400 °C-on nyert bio-kokszt esetén volt a legalacsonyabb, míg a 900 °C-on, vízgőz jelenlétében nyert bio-kokszt esetén a legmagasabb. Az átlagos pórustérfogat mérete ellenkező irányban változott. Az eredmények alapján valószínűsíthető, hogy a vízgőz elősegítette a kisebb méretű pórusok keletkezését. A bio-szorbensek BET felület és átlagos pórustérfogat adatai egymáshoz viszonyítva a **3.2. táblázat** mutatja be.

3.2. Táblázat

A pirolízis és elgázosítás során előállított bio-kokszt BET felülete és átlagos pórustérfogata

	400 °C	600 °C	900 °C	900 °C, vízgőz
BET felület	•	••	•••	••••
Átlagos pórustérfo- gat	••••	•••	••	•

A bio-kokszt elemösszetételét a **3.3. táblázat** tartalmazza.

3.3. Táblázat

A pirolízis és elgázosítás során előállított bio-kokszt elemösszetétele

	400 °C	600 °C	900 °C	900 °C, vízgőz
C	21,5	17,0	14,7	7,4
H	1,2	0,5	0,9	0,5
N	5,7	10,8	0,2	0,7
S	-	0,7	1,6	-
O és egyéb	71,6	71,0	82,6	91,5

Az eredmények alapján jól látszik, hogy a széntartalom jelentősen csökkent a hőmérséklettel, különösen a vízgőz alkalmazásával. Ennek oka részben a Boudouard reakció, ami 700 °C felett tolódik el a $C + CO_2 \rightarrow CO$ irányba. Emellett a vízgáz reakciók ((5) és (6) egyenletek) is jelentősen csökkentik a szén mennyiségét.

A bio-kokszt fűtőértékeit a **3.4. táblázat** tartalmazza. A mérés során a 600 °C-on előállított bio-kokszt esetén nem sikerült fűtőértéket mérni, amelyet okozhatott a minta magas inert tartalma.

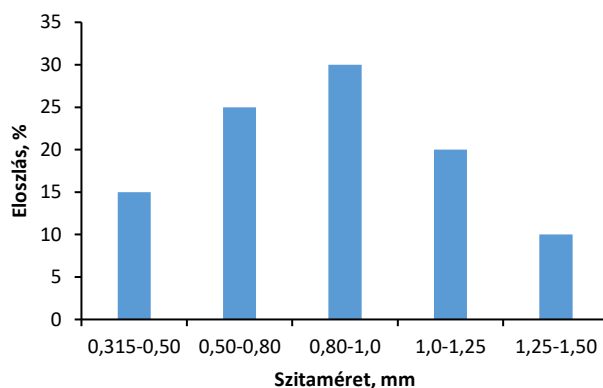
3.4. Táblázat

A pirolízis és elgázosítás során előállított bio-koksztűtőértéke

	400 °C	600 °C	900 °C	900 °C, vízgőz
Fűtőérték MJ/kg	6,32	-	4,12	7,14

4. Adszorpciós-deszorpciós kísérletek

Az előállított bio-szorbensek CO₂ megkötésre való alkalmazhatóságát különböző módszerekkel vizsgáltam: TG-FTIR elemzés, állóágyas adszorpciós berendezés. A TG-FTIR vizsgálat során az adszorpció alkalmával szén-dioxidot vezettem a szorbensre, deszorpciónál pedig nitrogén atmoszférát alkalmaztam. A kísérletek során az összehasonlíthatóság érdekében az adszorbensek esetében mindig azonos szemcseméret-tartományban dolgoztam, amelyet a **4.1. ábra** szemléltet. A következő állandó paraméter a hőmérséklet volt, adszorpció esetén 40 °C-ot, míg deszorpció esetén 150 °C-ot alkalmaztam.



4.1. ábra

A bio-szorbensek rögzített szemcsemérettartományának eloszlása

4.1 A bio-koksztű adszorpciós-deszorpciós tulajdonságai (TG-FTIR módszer)

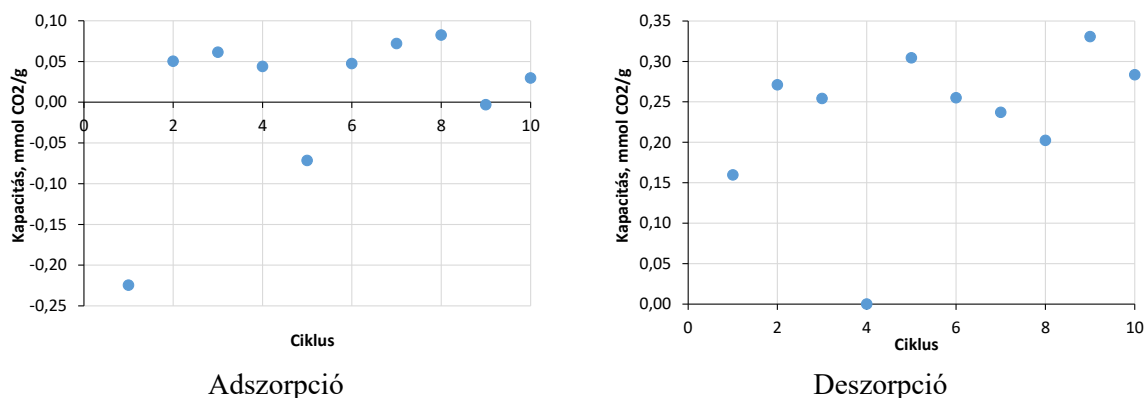
A TG-FTIR vizsgálatot nem szokták tipikusan alkalmazni szilárd anyagok adszorpciós tulajdonságainak meghatározására. Ennek oka az, hogy nagyon kis tömegváltozásokat kell meghatározni, ami a berendezések méréshatárán kívül eshet. Ugyanakkor korábbi eredmények alapján kiderült, hogy a TG-FTIR vizsgálat alkalmas lehet szilárd anyagok kémiai CO₂ megkötésének és deszorpciójának vizsgálatára („chemical-looping”) [22]. Emiatt vizsgáltam azt, hogy a fenti kísérletekben alkalmazott TG-FTIR berendezés alkalmas-e a bio-szorbensek fizikai CO₂ megkötésének vizsgálatára.

4.1.1 Az alkalmazott berendezés

Vizsgálataimhoz Netzsch TG 209 F1 Libra típusú Termogravimetriás analizátort alkalmaztam. A vizsgálat során a CO₂ térfogatárama 20 ml/perc volt, az alkalmazott hőmérséklet pedig 40 °C. Az adszorpciós vizsgálatokat 20 perc időtartamig vizsgáltam. Ezután a gázt nitrogénre cseréltem, a hőmérsékletet pedig 150 °C-ra növeltem. A deszorpciós vizsgálatokat 20 perc időtartamig végeztem.

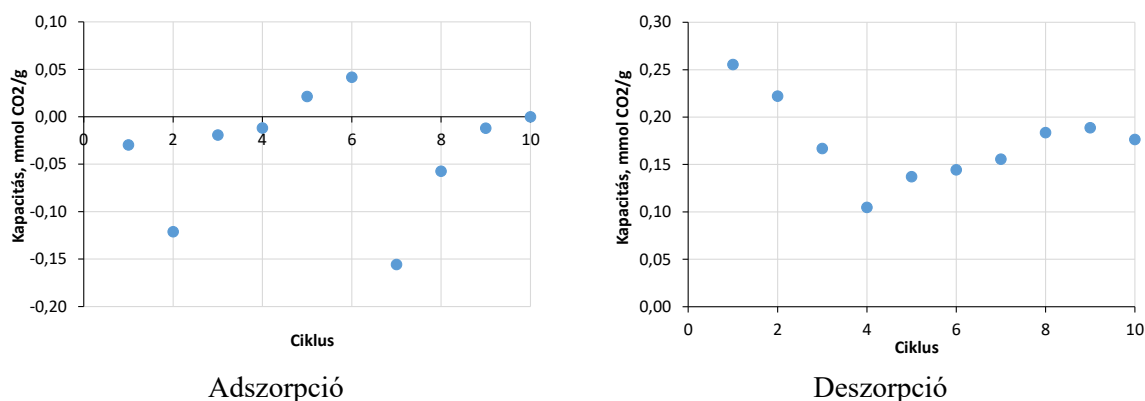
4.1.2 Eredmények és értékelésük

A TG berendezéssel végzett adszorpciós-deszorpciós vizsgálatok eredményeit a **4.2 és a 4.3 ábrák** foglalják össze. Ebben a vizsgálat sorozatban szorbensként a 600 °C és a 900 °C-on, vízgőz jelenlétében kapott bio-kokszot alkalmaztam.



4.2. ábra

A 600 °C-on nyert bio-koksz adszorpciós-deszorpciós tulajdonságai TG-FTIR berendezéssel mérve



4.3. ábra

A 900 °C-on, vízgőz jelenlétében nyert bio-koksz adszorpciós-deszorpciós tulajdonságai TG-FTIR berendezéssel mérve

Az ábrákról nem olvasható le érdemi eredmény. Ennek oka a mérleg érzékenységből adódik, mert megkötődött CO₂ mennyisége a tömegmérés hibahatárán belüli. Jelen esetben ugyanis fizisorpció vizsgálata történt, ahol kevesebb mennyiségű CO₂ kötődik meg az

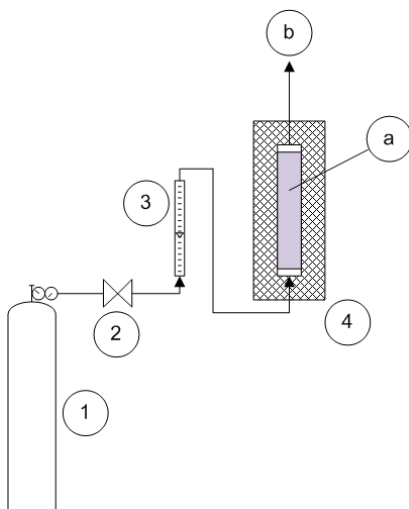
adszorbensen, mint kemisorpció esetén kötődne. Emiatt a kapott eredmények nem mutatnak tendenciát.

4.2 Állóágyas adszorpciós-deszorpciós vizsgálat

Állóágyasadszorpciós-deszorpciós berendezésben adott összetételű gázkeveréket alkalmazva vizsgáltam a bio-kokszok CO₂ megkötő képességét. A CO₂ mennyiségét kétféle módszerrel határoztam meg: GC-TCD és Dräger csöves módszerrel. A vizsgált gázkeverék 25% szén-dioxidot, 60% hidrogént, 15% metánt tartalmazott. A gázkeverékkel egy elgázosító berendezés termék-gázát szerettem volna reprezentálni. Az elgázosítás során keletkezik szén-monoxid is, amit azonban biztonságtechnikai szempontok figyelembevétele miatt nem alkalmaztam.

4.2.1 Az alkalmazott berendezés

Az előzőekben előállított bio-szorbensek adszorpciós-deszorpciós jellemzőit a **4.4. ábrán** látható kísérleti berendezés segítségével vizsgáltam. Az adszorpció során 40 °C hőmérsékletet, a deszorpció során 150 °C-ot alkalmaztam. A gázkeverék térfogatárama 20 ml/perc volt. A mérés megkezdése előtt beállítottam a rotaméteren a gázkeverék térfogatáramát, majd csak ezt követően került átvezetésre az adszorberen a gáz és a mérés is ebben a pillanatban kezdődött. A GC-TCD módszer esetén az adszorberből a gázmintát Tedlar zsákba gyűjtöttem, míg Dräger csöves módszer esetén közvetlen az Dräger készülékbe került bevezetésre az adszorberből távozó gáz.



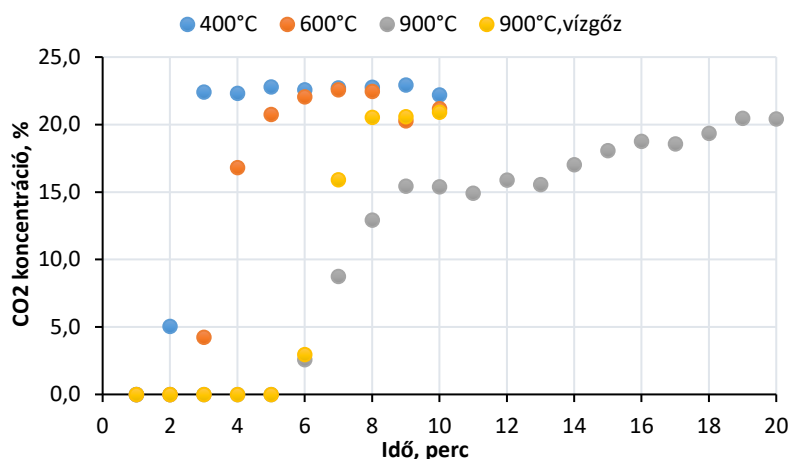
4.4. ábra

Az adszorpciós-deszorpciós kísérleti berendezés elvi vázlata
(1-gázminta, 2-szabályzó szelep, 3-rotaméter, 4-terosztát, a-adszorbens, b-gázok elemzésre)

4.2.2 Eredmények és értékelésük (GC-TCD módszer)

A méréseket mind a négy esetben addig végeztem, amíg az adszorbensen átáramló gázban található CO₂ koncentrációja közel állandó értéket nem mutatott. Az adszorpciós mérés során a gázmintákat 1 percig vettem gázzsákba, míg a deszorpció során 2 percig, majd a gázkromatográf TCD detektorával elemeztem a kapott adatokat.

A 4.5. ábra mutatja az adszorbensek CO₂ megkötési képességét időben egymáshoz viszonyítva.



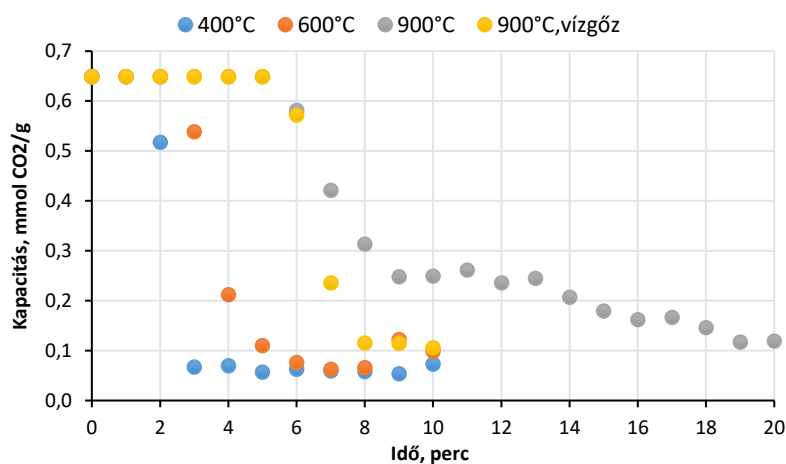
4.5. ábra

Az adszorpciós kísérletek eredményei

A gázban leghamarabb a 400 °C-on előállított szorbens esetében jelent meg a CO₂, majd ezt követően a 600 °C-on, míg legkésőbb a 900 °C-on elkészített szorbensek esetén jelent meg. Az eredmények alapján elmondható, hogy a vízgőz jelenlétében előállított szorbens sokkal hamarabb eléri a telítettségi szintet, mint a vízgőz jelenléte nélkül elkészített szorbens. Megfigyelhető továbbá, hogy a 900 °C-on előállított szorbens esetén az adszorpció nem ért véget a 10. perc körül, hanem a 15%-os CO₂ koncentráció esetén 9. perctől stagnál, majd a 13. percnél kezd el újra növekedni és a 20. percnél kezd el közel állandó értéken maradni.

Ezen adatok alapján kiszámítható a CO₂ megkötő kapacitás a szorbensekre nézve, amelyet a 4.6. ábra szemléltet. Az ábra alapján látható, hogy az előállított szorbensek kapacitása a 0. percben volt a legnagyobb 0,65 mmol CO₂/g, majd az idő előrehaladtával folyamatosan csökken. A négy adszorbenst összevetve a 400 °C-on előállított adszorbens esetén a 2. percben tör át a CO₂, majd a 3. percben már közel 0-ra csökken az adszorbens kapacitása. A 600 °C-on előállított szorbens esetén az 5. percre már jelentősen lecsökken. Az előző kettő szorbenshez képest a 900 °C-on előállított szorbensek esetén az 6. percnél kezd el csökkenni a kapacitása,

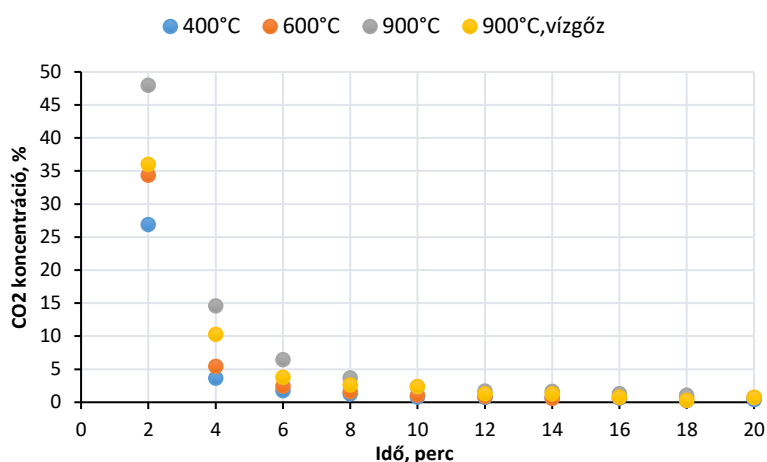
azonban míg a vízgőzzel aktivált szorbens esetén a 8. percben már közel telítődött, addig a vízgőz nélkül előállított szorbens esetén később, a ~19. percnél következik be.



4.6. ábra

Az adszorpciós kísérletek eredményei alapján számított kapacitások

A deszorpciós vizsgálat eredményeit a **4.7. ábra** mutatja. A deszorpciós görbék közel azonos lefutásúak. A deszorpció második percében a 900 °C-on előállított szorbens esetén volt a legnagyobb a gázmintában a CO₂ koncentrációja, míg a legkevesebb a 400 °C-on előállított adszorbens esetén volt. Ennek oka, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten előállított szorbens esetén volt a legkisebb a fajlagos felület, míg a 900 °C-on előállított szorbens nagyobb felülettel rendelkezett, vagyis utóbbi több CO₂-ot tudott megkötni.

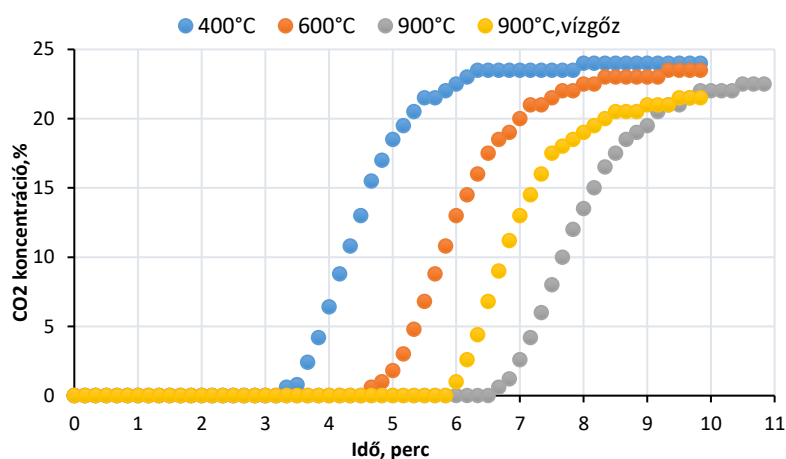


4.7. ábra

A deszorpciós kísérletek eredményei

4.2.3 Eredmények és értékelésük (Dräger módszer)

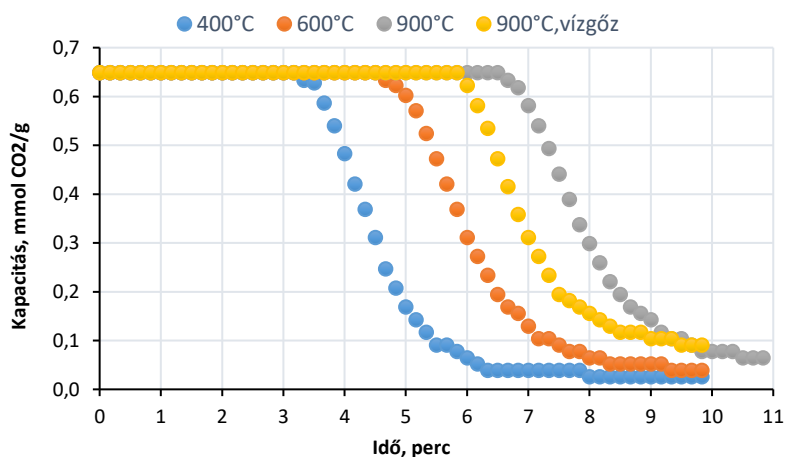
A méréseket mind a négy esetben 10 percig végeztem, ez alól kivétel a 900 °C-on előállított szorbens, ahol a végpont jobb megfigyelhetősége érdekében 11 percig végeztem a kísérletet. A mérés során az eredményeket 10 másodpercenként rögzítettem. A mérési eredményeket a **4.8. ábra** mutatja, amely alapján jól látható, hogy leghamarabb a 400 °C-on előállított adszorbens esetén jelent meg a CO₂ a szorbens réteget elhagyó gázelegyben. Hasonlóan a gázkromatográfiás eredményekhez, a bio-szorbensek hatásosságának sorrendje a következő volt: 600 °C-on és 900 °C-on vízgőz jelenlétében, illetve a 900 °C-on előállított szorbens.



4.8. ábra

Az adszorpciós kísérletek eredményei

Az adszorbens CO₂ kapacitását a **4.9. ábra** mutatja be.



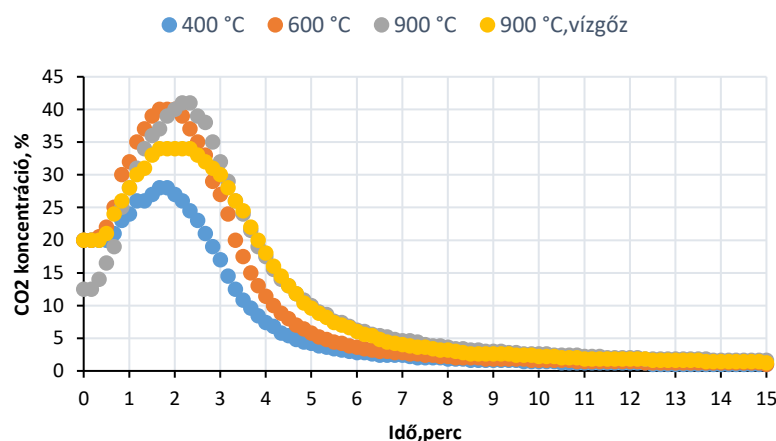
4.9. ábra

Az adszorpciós kísérletek eredményei alapján számított kapacitások

Az eredmények alapján elmondható, hogy a szorbensek kapacitása a 0. percben 0,65 mmol CO₂/g volt, ami az áttörési pont után csökkenni kezdett. A kapacitás csökkenés legelőször a

400 °C-on előállított szorbens esetén adódott, ahol a 3 perc után tör át a CO₂, míg legkésőbb a 900 °C-on előállított szorbens esetén, ahol 6 és fél perc után jelent meg a szorbens réteg utáni gázelegyben a CO₂.

A **4.10. ábra** a deszorpciós eredményeket a szemlélteti. A CO₂ koncentrációk a 2. perc környékén érik el a maximum koncentrációjukat a gázban. Ennek oka a berendezés tehetetlensége volt. A deszorpciós görbék egymáshoz viszonyítva hasonló lefutásúak, leghamarabb a 400 °C-on előállított szorbens deszorbeálódik, míg legkésőbb a 900 °C-on előállított szorbensek. A deszorbeálódó CO₂ koncentrációját nézve a 600 °C-on és a 900 °C-on előállított szorbens esetén volt a legnagyobb (~40%), vagyis ebben a két esetben kötött meg a bio-szorbens a legnagyobb mennyiségű szén-dioxidot. A legalacsonyabb szén-dioxid koncentráció pedig a 400 °C-on előállított szorbens esetén volt mérhető.



4.10. ábra

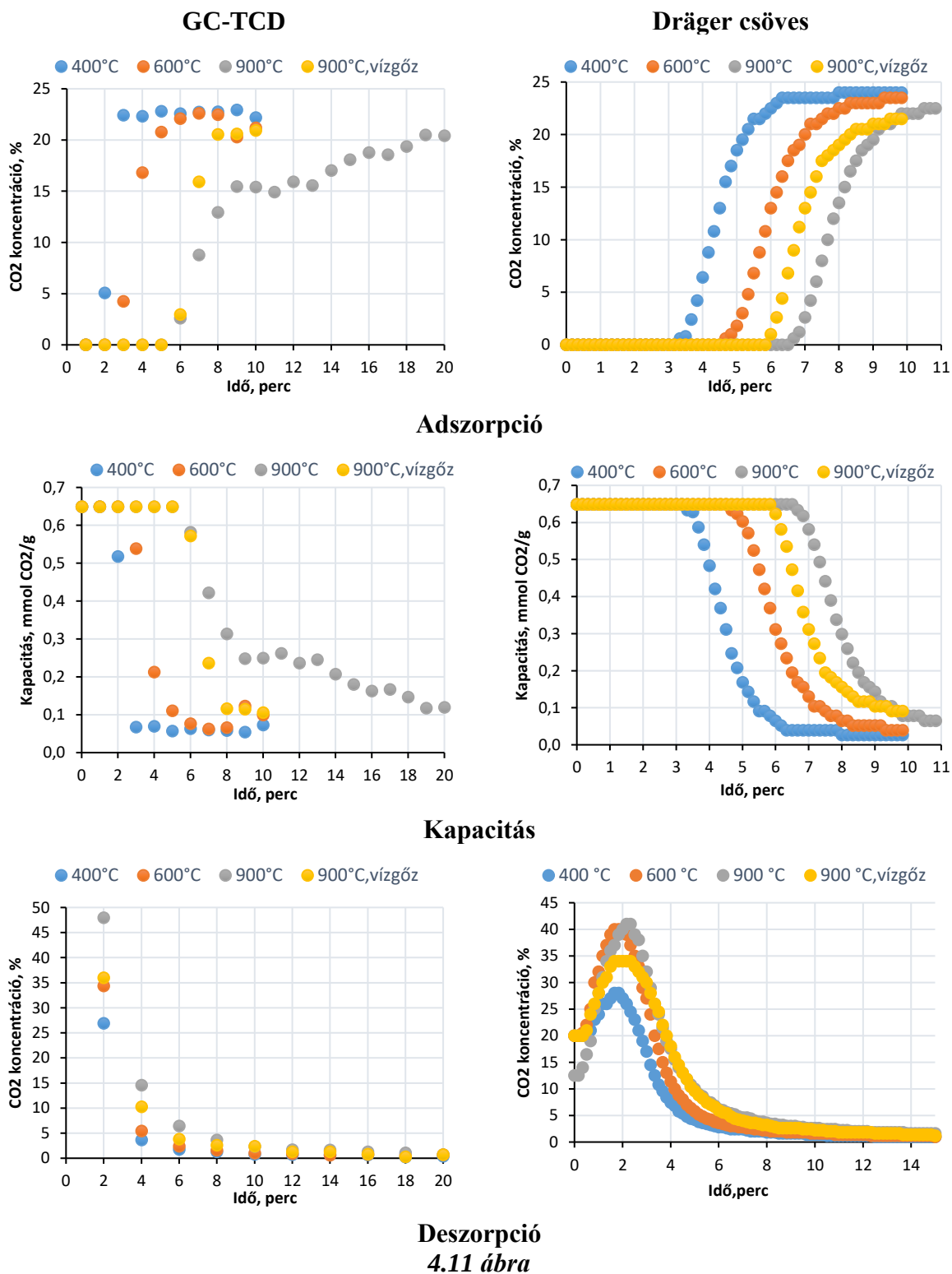
A deszorpciós kísérletek eredménye

4.2.4. GC-TCD és Dräger-és módszer összehasonlítása

A két módszert összehasonlítva elmondható, hogy a Dräger módszerrel végzett módszer esetén pontosabban nyomon lehetett követni a CO₂ koncentráció alakulását az adszorberből távozó gáz esetén. A GC-TCD módszer esetén bizonyos pontok között kilépő gázkoncentráció mérése történik, valamint a CO₂ mellett levő egyéb komponensek megkötődéséről is információt lehet szerezni. A két módszer eredményeinek összehasonlítása a **4.11. ábrán** látható.

Az adszorpciós ábrákat megfigyelve látható, hogy a lefutási sorrendjüket tekintve megegyeznek, leghamarabb a 400 °C-on előállított szorbens, míg legkésőbb a 900 °C-on előállított szorbens telítődik. Megfigyelhető továbbá, hogy a 900 °C-on előállított szorbens

esetén a Drägerrel vizsgált esetben nem látható, az a stagnálás a 15%-os CO₂ koncentráció környékén, mint a GC-TCD módszerrel vizsgált esetben. Az adszorpció a 10. perc környékén befejeződik.



GC-TCD és Dräger csöves módszer eredményeinek összehasonlítása

A kapacitások tekintetében mind a két módszer esetén 0,65 mmol CO₂/g a szorbens kapacitása. A kapacitás csökkenés a Dräger csöves módszerrel végzett mérés esetén pontosabban nyomon követhető.

Deszorpciós görbék esetében mind a két módszernél a legmagasabb koncentrációt a 900 °C-on előállított bio-szorbens érte el, míg a legalacsonyabbat a 400 °C-on előállított bio-szorbens. A 900 °C-on előállított adszorbens esetén a GC-TCD módszerrel vizsgált kísérlet során ~7%-al volt magasabb a CO₂ koncentrációja, mint a Dräger csöves módszerrel vizsgált gázmintánál.

5. Összefoglalás

Konzekvenciaként elmondható, hogy az általam alkalmazott három adszorpciós-deszorpciós módszer közül a TG-FTIR berendezéssel végzett kísérlet ilyen formában nem alkalmas érdemi információ szerzésre a berendezés érzékenysége miatt. A GC-TCD és Dräger csöves módszer esetén az eredmények nyomon követhetőek voltak, amelyek alapján megállapítható, hogy a pirolitikus eljárások során 400 °C-on és 600 °C-on előállított szorbensek kevésbé alkalmasak a CO₂ megkötésére, valamint a pirolízis során sem keletkezik annyi értékes termék. Miközben a 900 °C-on előállított szorbensek egymáshoz viszonyítva ígéretesnek bizonyulnak, valamint a szorbens előállítása során nagymennyiségben keletkező szintézisgáz tartalmú gáz is további felhasználásra alkalmas termék.

A nagy mértékű szén-dioxid kibocsátás és a szennyvíziszap megfelelő kezelése világszintű probléma. A nem megfelelő kezelés, valamint a környezetre gyakorolt hatása okán fontos, hogy a megfelelő módon ártalmatlanítva legyen. A dolgozatom során bemutatásra került, hogy milyen problémákat okoz a szennyvíziszap, a lerakására és a kezelésére mely szabályozási rendszerek vonatkoznak. Ezt követően bemutatásra került a szennyvíziszap lehetséges kezelési módjai. A kezelési módok közül a pirolitikus eljárások bővebb kifejtésre kerültek, majd az eljárások során keletkező termékek jellemzéséről és további felhasználásáról esett szó. Ezt követően ismertetésre került a bio-szorbens előállítására szánt módszer, valamint a pirolitikus eljárások során keletkező termékek minőségi vizsgálata során alkalmazott vizsgálati módszerek. A vizsgálati módszerek ismertetése után bemutatásra és kiértékelésre kerültek a kapott eredmények, ahol keletkező gáz és szilárd termékek kiértékelése történt.

Az pirolitikus eredmények értékelése után a visszamaradó szilárd termék adszorbensként történő vizsgálatának bemutatása majd eredményeinek értékelése történt. Az eredményekből látható volt, hogy az alkalmazott atmoszféra és a hőmérséklet növelése miként befolyásolta az adszorbens tulajdonságait. Az eredmények alapján kiderült melyik adszorbens alkalmas érdemben nagyobb mértékű felhasználásra.

Irodalomjegyzék

- [1] S. Singh, V. Kumar, D. Singh Dhanjal, S. Datta, D. Bhatia, J. Dhiman, J. Samuel, R. Prasad, J. Singh, A sustainable paradigm of sewage sludge biochar: Valorization, opportunities, challenges and future prospects, *Journal of Cleaner Production* 296 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122259>
- [2] eurostat Data Browser [Hivatkozva: 2022.10.10.] https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ten00030/settings_1/table?lang=en
- [3] dr. Tóth József, Szennyvíziszap termikus ártalmatlanítása és ennek szerepe a körforgásos gazdaság megvalósításában (2017) [Hivatkozva: 2022.10.10.] https://www.bitesz.hu/wp-content/uploads/2017/05/Szennyv%C3%ADziszap-%C3%A9get%C3%A9s3_%C3%93buda-egyetem_2017.pdf
- [4] Szennyvíziszap Kezelési és Hasznosítási Stratégia 2014-2023 [Hivatkozva: 2022.10.12.] http://szennyviziszap.hu/files/file/Szennyviziszap_kezelesi_es_hasznositasi_strategia_2018_2023.pdf
- [5] Dr. Kiss Jenő A szennyvíziszapok hasznosításának gyakorlata [Hivatkozva: 2022.10.10.] <http://www.s3w.hu/wds-atevszol/wp-content/uploads/2016/02/A-szennyv%C3%ADziszapok-haszn.-gyakorlata.pdf>
- [6] Dr. Tóth Péter, Dr. Bulla Miklós, Dr. Nagy Géza. Energetika. [Hivatkozva: 2022.10.23.] <https://docplayer.hu/3321396-Energetika-dr-toth-peter-dr-bulla-miklos-dr-nagy-geza.html>
- [7] MIVÍZ Miskolci Vízmű Kft, [Hivatkozva: 2022.10.11.] <https://miviz.hu/rolunk/szennyviz-es-csatornaszolgaltatas/szennyviztisztito-telep-bemutata/iszapvonal-biogaz-uzem>
- [8] Czermann Mónika, Települési szennyvíziszapok hasznosításának lehetőségei [Hivatkozva: 2022.10.11.] <https://www.bitesz.hu/wp-content/uploads/2017/01/CzermannMoni-szennyviziszap-hasznosGK.pdf>
- [9] A.M. Zaharioiu, F. Bucura, R.E. Ionete, F. Marin, M. Constantinescu, S. Oancea, Opportunities regarding the use of technologies of energy recovery from sewage sludge, *A Springer Nature journal* (2021) <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04758-3>
- [10] P.R. Yaashikaa, P. Senthil Kumar, Sunita Varjani, A. Saravanan, A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy, *Biotechnology Reports* (2020) <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>
- [11] N. Gao, K. Kamran, C. Quan, P. T. Williams, Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review, *Progress in Energy and Combustion Science* (2020) <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100843>
- [12] X. Zhu, L. Zhao, F. Fu, Z. Yang, F. Li, W. Yuan, Pyrolysis of pre-dried dewatered sewage sludge under different heating, *Fuel* 255 (2019) <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.174>
- [13] M. Haghighat, N. Majidian, A. Hallajisani, M. Samipourgiri, Production of bio-oil from sewage sludge: A review on the thermal and catalytic conversion by pyrolysis, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 42 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100870>

- [14] A. Gopinath, G. Divyapriya, V. Srivastava, A.R. Laiju, P.V. Nidheesh and Suresh Kumar, Conversion of sewage sludge into biochar: A potential resource in water and wastewater treatment, *Environmental Research* (2021) <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110656>
- [15] P. De Filippis, L. Di Palma, E. Petrucci, M. Scarsella, N. Verdone, Production and Characterization of Adsorbent Materials from Sewage Sludge by Pyrolysis, 11th International Conference on Chemical and Process Engineering (2013) <https://doi.org/10.3303/CET1332035>
- [16] Schmidt HP, 55 Uses of Biochar *Ithaka Journal* 1/ 2012: 286–289 (2012)
- [17] P. D. Dissanayake, S. You, A. D. Igalavithana, Y. Xia, Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109582>
- [18] Y. Xiao, A. Raheem, Lu Dingm Wei-Hsin Chen, X. Chen, F. Wang, Sheng-Lun Lin, Pretreatment, modification and applications of sewage sludge-derived biochar for resource recovery- A review, *Chemosphere*, 287 (2022) <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131969>
- [19] S. Guo, Y. Li, Y. Wang, L. Wang, Y. Sun, L. Liu, Recent advances in biochar-based adsorbents for CO₂ capture, *Carbon Capture Science & Technology*, 4 (2022) <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100059>
- [20] Macfarling Meure, C. et al., 2006: Law Dome CO₂, CH₄ and N₂O ice core records extended to 2000 years BP. *Geophysical Research Letters*, 33.
- [21] N. Miskolczi, Sz. Tomasek, Investigation of Pyrolysis Behavior of Sewage Sludge by Thermometric Analysis Coupled with Fourier Transform Infrared Spectrometry using different heating rates, *Energies* (2022) <https://doi.org/10.3390/en15145116>
- [22] N. Miskolczi, Sz. Tomasek: Carbon dioxide reduction by carbonate looping: utilization of bio-char ob-tained by sewage sludge pyrolysis, 14th International Conference on Applied Energy, 8-10 August, Bochum, Germany (on-line) (2022)