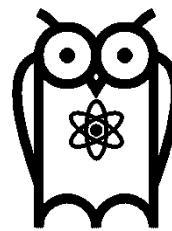




MISKOLCI EGYETEM
ANYAG- ÉS VEGYÉSZMÉRNÖKI KAR
Energia-, Kerámia- és
Polimertechnológiai Intézet



Hulladék gumiabroncsok pirolízise során alkalmazott természetes eredetű adalékanyagok hatásának vizsgálata, különös tekintettel a kén megoszlására

Tudományos Diákköri dolgozat

Készítette:

Tóth Csenge Emese

MSc anyagmérnök hallgató

Konzulens:

Dr. Nagy Gábor,
egyetemi docens

2023.

Tartalomjegyzék

Absztrakt	2
1 Bevezetés	3
2 A gumiabroncs	4
2.1.1 Az elhasználódott gumiabroncsok deponálása	7
2.1.2 Az elhasználódott gumiabroncsok újrahasználata	7
2.1.3 A hulladék gumiabroncsok hasznosítása	8
2.2 Gumiabroncs pirolízis.....	9
2.2.1 Adalék anyagok hatása pirolízis folyamatára	10
2.3 A kísérleteim során alkalmazott adalékanyagok	11
3 Célkitűzés	13
4 A kísérletek bemutatása	14
4.1 Mérési módszerek.....	14
4.2 Felhasznált anyagok	19
4.3 Kísérleti rendszer	23
5 Eredmények.....	24
5.1 Anyagmérleg	24
5.2 Pirolízis termékek vizsgálata	26
5.2.1 Pirolízisgáz vizsgálat	26
5.2.2 Pirolízis olaj vizsgálata	30
5.2.3 Pirolízis koks vizsgálat	32
5.3 Kénmérleg	33
5.4 Kénformák vizsgálata	35
Konklúzió.....	39
Irodalomjegyzék.....	43
Mellékletek	52

Absztrakt

A globalizáció és az autóipar intenzív fejlődése révén folyamatosan nő az utakon, majd a hulladékként megjelenő gumiabroncsok száma. A hulladékok rohamosan növekvő mennyiségének kezelése és környezetvédelmi, illetve gazdasági szempontból optimális hasznosítása napjainkban számos új kihívást generál. A hulladék gumiabroncsok kezelésére a pirolízist, mint termokémiai hasznosítási módot vizsgáltam meg, melynek egyik legnagyobb kihívását a pirolízis termékekben megjelenő kéntartalom okozza. Kutatásaim során különböző természetes eredetű adalékanyag (tojáshéj, kagylóhéj, dolomit, alginit, zeolit, kalcinált kagylóhéj, kalcinált tojáshéj, kalcinált dolomit, kalcinált alginit, kalcinált zeolit) pirolízis során kifejtett hatását vizsgáltam. Ehhez az adalékanyagokat a gumi aprítékhoz kevertem 50 m/m%-ban, majd 500 °C-os reaktor hőmérsékletet alkalmazva laboratóriumi méretben pirolizáltam. Az adalékanyagok hatására megváltozott az egyes pirolízis termékek kihozatala, és azok összetétele, mely eredmények jó alapot nyújtanak a későbbi optimalizációs kísérletekhez. Ezek vizsgálatán túl nagy hangsúlyt fektettem az alapanyagban található kén pirolízis termékekben történő megoszlásának vizsgálatára, ugyanis a kén jelenléte számottevően megnehezíti a pirolízis termékek felhasználását. Eredményeimmel meghatározom azon anyagok körét, amelyek pozitív hatással bírnak a folyadék vagy gáz termék kihozatalára, továbbá ezen pirolízis termékek kéntartalmának csökkentésével lehetőség nyílik nagyobb hozzáadott értékkel rendelkező végtermékek előállítására is.

1 Bevezetés

A globális fejlődés az autóipart sem hagyja érintetlenül, melynek egyik jelentős következménye a hulladékká vált gumiabroncsok egyre nagyobb mértékű megjelenése. Napjainkban ezen hulladékok kezelése és hasznosítása a rohamosan növekvő mennyiségük ellenére csak részben megoldott, így a téma számos kutatási lehetőséget rejt magában.

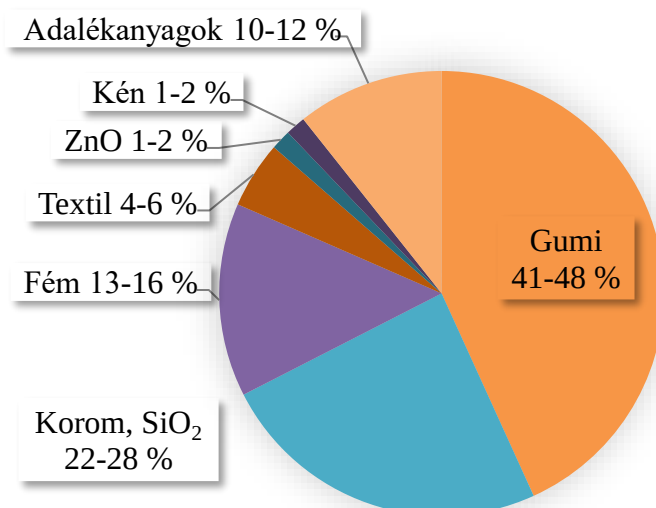
A gumiabroncsok jelenleg nélkülözhetetlen fogyasztási cikkek bármely ország gazdaságában. Évente megközelítőleg 1,4 milliárd darabot értékesítenek, ennek nyomán meghatározó mennyiségű hulladék keletkezik, amelynek szükségessé válik az ártalmatlanítása. A környezetkímélő eljárások fejlesztésében ösztönzőleg hat, hogy az Európai Unió egész területén törvény tiltja a gumiabroncsok hulladéklerakókba való lerakását, illetve égetésük során szigorú kibocsátási határértékek vannak meghatározva. Az Európai Autóipari Gyártók Szövetsége (EAMA) nyilatkozta szerint az előrejelzések azt mutatják, hogy a világszerte közlekedő, nagyjából 1,35 milliárd autó 2035-re elérheti a 2 milliárdot. Az egyre szigorúbb szén-dioxid kvóták bevezetése miatt az autógyártók fokozatosan csökkentik az autók tömegét például az egyre könnyebb műanyag alkatrészek beépítésével, ugyanakkor a gumiabroncsok kiváltása nem lehetséges. Emiatt a belőlük keletkező hulladék a jövőben is jelen lesz, ráadásul egyre növekvő mennyiségben, így a hulladék gumiabroncsok kezelésének bármely területén történő előrelépés kiemelkedő jelentőséggel bír.

2 A gumiabroncs

Az elastomerek a műanyagokon belül egy olyan csoport, amelyre jellemző, hogy kevésbé sűrű térhálóval rendelkeznek, illetve adott esetben ömledék-állapotba is vihetők. Az elastomerek a termoplaszt, azaz hőre lágyuló és a duroplaszt, azaz a hőre keményedő műanyagok között helyezhetők el. A gumik az elastomerek csoportjába tartoznak, melyek előállítása során különböző adalékanyagok és feldolgozási technológiák révén nyerik el végső formájukat [1]. A termékek receptúráját az elérni kívánt tulajdonságok és az arra vonatkozó szabályozások határozzák meg.

A gumiabroncsok alapanyaga a kaucsuk, melynek elsődleges forrása *Hevea Brasiliensis* fa nedve (latex). A természetes gumi (NR) megtalálható továbbá a *Parthenium argentatum*, a *Ficus elastica* és az *Euphorbia lactiflua* [2] fajokban, azonban az elsődleges forrásának kiváltására jelenleg nincs olyan alternatíva, amely képes lenne a növekvő ipari igényeket kiszolgálni. Emiatt a kaucsukot az Európai Unió 2020-ban a kritikus nyersanyagok listájára emelte [3]. Ehhez azt is érdemes figyelembe vennünk, hogy a 2020-ban világszerte 13 millió tonna természetes kaucsukot termeltek ki, amely jelentős növekedést mutat a 2000-ben kitermelt 6,8 millió tonnához képest [4]. A természetes kaucsuktól való függőség csökkentése érdekében a Fraunhofer Intézet az gumipityangból (*Taraxacum kok-saghyz*) kivont természetes gumin alapuló speciális gumikeveréket fejlesztett ki [5], [6], ez azonban nagyobb ipari léptékben nem képes kiváltani a *Hevea Brasiliensis* fa fajt.

A gumiabroncs gyártás során a kaucsukot a diszpergálást követően koagulálják, mossák, lemezelik, tartósítják és szárítják, majd meghatározott receptúra alapján keveréket készítenek, amely már tartalmazza a vulkanizálórendszert, aktivátorokat, gyorsítókat (pl. ZnO), késleltetőket, retardereket, koágenseket, és promotorokat, illetve a töltőanyagokat (korom, talkum, kréta és dolomit), lágyítószerket (kőolajszármazékok, gyanták vagy olajok), és az öregedésgátlókat (antioxidánsok). Fontos kiemelni, hogy a gumiabroncs nem csupán természetes gumit tartalmaz, hanem az alkotói között szerepelhet még, a poliizoprén gumi, a polibutadién gumi (PB) és a sztírol-butadién gumi (SBR) is. A vulkanizációt a kenet és kéndonor vegyületeket tartalmazó (szelén, tellúr, peroxidok) vulkanizálószer indikálja, amely során a térhálópontok alakulnak ki [1]. A gumiabroncsok pontos összetételét a felhasználás határozza meg, közlekedési eszköztől és éghajlati tényezőktől függően. A személygépjárművek gumiabroncsának általános összetétele 1. ábra szemlélteti.

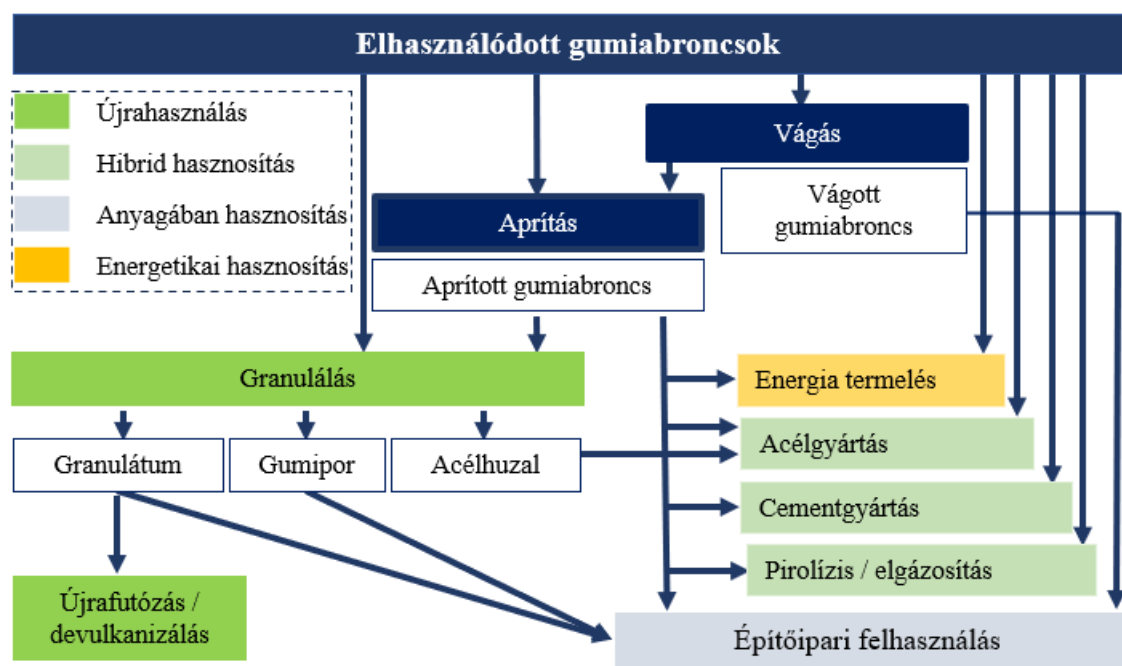


1. ábra: A személygépjárművek gumibroncsának általános összetétele [7], [8]

Egy gumibroncs átlagos élettartama 3-6 év [9]. Az Európai Unió területén 2019-ben 2 711 623 tonna gumibroncs használódott el, melyből Magyarország 44 000 tonnával vette ki a részét [10]. Ugyan itt 2020-ban 324 millió darab új gumibroncsot értékesítettek, 89,5%-át személygépkocsik, 4,9%-át nehézgépjárművek (teherautók és buszok), 3,6%-át motorkerékpárok és robogók, 1,9%-át pedig mezőgazdasági gépjárművek és terepjárók üzemeltetéséhez [11], [12].

Világszerte mintegy 4 milliárd elhasználódott gumibroncs található raktárakban a és hulladéklerakókban, azonban a becslések szerint ez a mennyiség 2030-ra 5 milliárdra nőhet [11], [13].

A gumibroncsok élettartamuk végén kerülhetnek hulladéklerakókba (mely esetén figyelembe kell venni az adott országra vonatkozó szabályozásokat), vagy mechanikai kezelést követően (vágás, aprítás, granulálás), illetve annak hiányában hasznosíthatják energetikailag és anyagukban, továbbá ezek kombinációjában (2. ábra). Ezekre viszont a lokális és globális szabályozások, társadalmi jólét, környezetvédelmi szempontok és a gazdasági érdek jelentős befolyással vannak.



2. ábra: Az elhasználódott gumiabroncsok lehetséges kezelési útvonalai [14]

A hulladékká vált gumiabroncsok életciklusuk végeztével becslések szerint globálisan 3-15%-át újrahasznosítják, 5-23%-át újrafelhasználják, 20-30%-át lerakóba helyezik, 25-60%-át pedig energetikailag hasznosítják.

Az Amerikai Gumiabroncsgyártók Szövetsége (USTMA) 2019-es beszámolója alapján az 1. táblázat mutatja be az Egyesült Államokban a hulladék gumiabroncsok kezelését 2019-ben iparágakra bontva.

1. táblázat: Az Egyesült Államokban a hulladék gumiabroncsok kezelése 2019-ben

Hulladék gumiabroncsok kezelése	Mennyiség [ezer tonna]
Gumiabroncsból származó üzemanyag előállítás	1 646,83
Cementipar	816,47
Cellulóz és papíripar	481,68
Ipari kazánok	348,68
Aprított gumi	1 089,00
Építőipar	226,00
Export	138,00
Egyéb	263,18

2.1.1 Az elhasználódott gumiabroncsok deponálása

Az életciklusának végeztével a gumiabroncsok hulladéklerakókban történő elhelyezése a talaj- és a vizek szennyeződéséhez vezethet, káros hatással lehetnek a helyi ökoszisztémára, valamint potenciális életteret biztosít számos kártevő számára [9]. Mindemelett a lerakásuk rendkívül tűzveszélyes, melyet jól reprezentál a 2012-ben az Egyesült Államokban lévő Iowa City-ben történt tűzvész, amely 18 napja alatt a hulladéklerakóban tárolt mintegy 20,5 millió kilogramm gumiabroncs égett el. A tűz következtében nagy mennyiségű veszélyes légszennyező anyag szabadult fel, mint például CO, SO₂, szálló por, és policiklikus aromás szénhidrogének (PAH) [5], [6].

Az Európai Unióban a gumiabroncsok és gumitermékek életciklusvégi kezelését az 1999/31/EK hulladéklerakókról szóló irányelve szabályozza, amely 2003-tól az egész-, majd 2006-tól az aprított gumiabroncsok hulladéklerakókba való lerakásának betiltását írja elő. Kivételt képeznek ez alól a műszaki anyagként felhasznált gumiabroncsok, a kerékpár gumiabroncsok és az 1400 mm-nél nagyobb külső átmérőjű gumiabroncsok [15]. Az Európai Unió 2008/98/EC irányelvében [16], mely a hulladék gumiabroncsokra is vonatkozik megfogalmazta, hogy a hulladékhierarchiát elsőbbségi sorrendként kell alkalmazni a hulladékmegelőzésre és -gazdálkodásra vonatkozó jogszabályok és politika terén, illetve kitér a kiterjesztett gyártói felelősségre is (EPR) [17], [18].

Az EU 2008/98/EC irányelve alapján az elsődleges cél a hulladék megelőzése. Ezt követi az újrahasználatra való előkészítés, majd az újrafeldolgozás és az egyéb hasznosítás, végezetül pedig a lerakással történő ártalmatlanítás. A gumiabroncsok anyagában vagy energetikai úton, illetve ezek kombinációjában (2. ábrán lásd: hibrid hasznosítás) hasznosíthatóak [18].

2.1.2 Az elhasználódott gumiabroncsok újrahasználat

Az EU 2008/98/EC irányelvében az újrahasználat, mint művelet „révén a nem hulladéknak számító termékeket vagy alkatrészeket újra felhasználják arra a célra, amelyre eredetileg szolgáltak” [16] megfogalmazás szerepel. Megvalósítható a futófelület profilmélységének felújítása, illetve a gumik újrafutóztatása is, amelyhez főként használt gumi őrléséből származó finom őrléményt alkalmaznak [19], [20]. Csak azok a gumiabroncsok futóztatók újra, melyek átmentek kopásvizsgálaton, és nem sérült a gumiabroncs váza. Összevetve egy gumiabroncs előállítását, illetve újrafutóztatását, utóbbihoz 70%-kal kevesebb energia, és 75%-kal kevesebb a nyersanyag szükséges [21], [22].

A kereskedelmi és katonai repülőgépipar évente több mint 100 millió dollárt takarít meg az újrafutózott gumiabroncsok használatával, illetve a tehergépjárművek esetén évente több mint 3 milliárd dollár megtakarítást jelent. Azonban ez nem egy végleges megoldás, mivel az újrafutózás csak néhány alkalommal lehet elvégezni [23].

2.1.3 A hulladék gumiabroncsok hasznosítása

2.1.3.1 Anyagában történő hasznosítás

A gumiabroncs hulladék anyagában történő hasznosításának során lehetőség van a gumiabroncsot szerkezeti elemeivel együtt ismételten gumiabroncs előállítására alkalmazni, amely során az alapmátrixot devulkanizálják, vagy az abból előállított nagyfinomságú őrleményt az előírt arányban a keverékbe keverik. A devulkanizálás folyamata történhet termikus, kémia, mechanikai, fizikai vagy biológiai módon. Az eljárás előnye, hogy kisebb mértékű közvetlen ökológiai káros hatással jár, mint a természetes kaucsuk kinyerése.

A gumigranulátum és gumipor előállítása, illetve értékesítése egy széles körben alkalmazott eljárás. A gumitöretet és a gumigranulátumot a kis halmazsűrűsége és vízáteresztő képessége miatt alkalmazzák például gátak vagy ideiglenes utak telepítésénél, aljzat feltöltésre, támfalak építésénél, mesterséges szigetek létesítésénél [24], [25], [26], [27]. Továbbá a használt gumiabroncsokból származó granulátum és mulcs ömlesztve gyakran alkalmazott játszótereken vagy sportpályákon burkolóanyagként. Azonban a közelmúltban gumiabroncsokban jelenlévő számos adalékanyag miatt több tanulmány is [28], [29], [30], [31], [32], [33] foglalkozott szennyező és veszélyes anyagok kioldódásának kockázatával ezen termékek esetén.

2.1.3.2 Termokémiai hasznosítás

A gumiabroncsot viszonylag nagy fűtőértéke (28-37 MJ/ kg) [9] alkalmassá teszi energetikai hasznosításra égetés, elgázosítás vagy pirolízis révén.

Az égetés során ideálisan nagy hőmérsékleten a tökéletes égéséhez szükséges, vagy annál nagyobb mennyiségű oxigén jelenlétében a szerves anyagot kémiai reakciók során gáz halmazállapotú égéstermékekké (CO_2 , CO , NO_x , SO_x ...) és vízgőzzé alakítják, a szervesetlen komponensek pedig szilárd salak formájában maradnak vissza vagy pernye formájában választhatók le a füstgázból. A folyamat során hőenergiává alakul át az alapanyagban tárolt kémiailag kötött energia, melyet hasznosítani lehet. A hulladékok égetését az EU 2000/76/EK irányelvben [34] szabályozza. Az égetés során a szilárd hulladék mennyisége csökken, és a

veszélyes anyagok is elbomlanak vagy kötődnek az égéstermékekhez. Ezen túlmenően az égetés során keletkező füstgázt is könnyebb tisztítani, és a folyamat során energia is nyerhető. A gumiabroncsok esetében az égetés során lehetőség van arra, hogy más hulladékokkal, valamint primer vagy szekunder tüzelőanyagokkal együtt történjen [35].

Az elgázosítás egy olyan hőbontási folyamat, amely során a cél az alapanyag lehető legnagyobb mértékben történő gáz halmazállapotú anyaggá alakítása, amit szabályozott körülmények között, oxigénszegény környezetben, magas hőmérsékleten hajtanak végre, az oxidáló közeg szabályozott bevezetése révén. A szárítást követően az anyag pirolízise veszi kezdetét, mely során a szénhidrogén vegyületek lebomlanak, és különböző éghető gázok szabadulnak fel az anyagból. Az elgázosítás során egy speciális gázosító rendszerbe oxidáló közeget vezetnek be, amely lehet levegő, oxigén, vízgőz vagy ezek keveréke részlegesen oxidálva az alapanyagot. A magas hőmérséklet miatt a szénhidrogén vegyületek jelentős része lebomlik, így növelve a gáz szén-monoxid és hidrogén tartalmát. A keletkező gázterméket leginkább energiatermelésre-, vagy nagy CO és H₂ tartalmából adódóan vegyipari alapanyagként használhatók fel [35], [36].

A pirolízis egy olyan folyamat, amely során az alapanyagot oxigénmentes vagy oxigénszegény atmoszférában, 400-1000 °C közötti hőmérsékletre hevítik, ahol a szerves anyagok bomlása zajlik le. A pirolízis során háromféle (gáz, folyékony és szilárd halmazállapotú) termék keletkezik. Ezek számos alkalmazási lehetőséget rejtenek magukban. A gumiabroncs pirolízis áttekintésére a következő fejezet fókuszál.

2.2 Gumiabroncs pirolízis

A pirolízis egy régóta ismert, de gumiabroncs hulladékok tekintetében egy innovatívnak tekinthető eljárás, amely során három termék keletkezik: pirolízis gáz-, és olaj, valamint szilárd halmazállapotú koksztól maradó szilárd anyag. A pirolízis gáz műanyagipari és petrokémiai alapanyagként [37], [38], illetve a pirolízishez szükséges energia biztosítására is alkalmazható [39], [40]. A pirolízis olaj üzemanyagként illetve kőolaj finomítási nyersanyagként történő alkalmazása javasolt [41], [42]. A pirolízis koksztól alkalmas lehet talajjavításra [43], magas energiatartalmú szilárd tüzelőanyagként történő alkalmazásra [44] és gumiipari alapanyagként történő felhasználásra [41] és aktív szénként. A pirolízis termékek hozama és jellemzői függenek a hulladék gumiabroncs alapanyagtól (összetétel és szemcseméret) és a működési paraméterektől, mint például a hőmérséklet, a fűtési sebesség, a gőzök/szilárd anyagok tartózkodási ideje és a nyomás. A hulladék gumiabroncsok 300-900 °C-on történő pirolízisét

számos kutató tanulmányozta, és beszámoltak többek között az üzemi körülményeknek a termékhozamra (pirolízis gáz, olaj és koks) gyakorolt hatásáról [45], [46], [47] is.

A hulladék gumiabroncs pirolízisére egyre több figyelem fordítódott az utóbbi évtizedben [45], [46], [47], [48], [49]. Azonban sok kutatás szerint a legjelentősebb probléma a termékekben megjelenő kéntartalom [50], [51], [52], [53]. A kéntelenítés folyamat során a cél, hogy a termékek megfeleljenek a minőségügyi és környezetvédelmi előírásoknak, megelőzzék az esetleges katalizátormérgezést, a korróziót és a környezetszennyezést. Ez ipari méretben magas költséget vonz magával, így gátolja a gazdaságilag életképes üzemeltetést [54].

2.2.1 Adalék anyagok hatása pirolízis folyamatára

A különböző anyagok pirolízise során felmerülő problémák és a folyamat optimalizálása érdekében a kutatók különböző adalékanyagokkal és katalizátorokkal végeztek kísérleteket, a pirolizálni kívánt anyaghoz adalékolva, melyre a következő publikációk mutatnak példát.

Jadav és munkatársai hulladék gumiabroncsok pirolízise során a kalcinált tojásbél hatását vizsgálták a keletkező pirolízis olaj üzemanyagként való alkalmazhatóságának szempontjából. Megfigyelték, hogy a pirolízis olaj kéntartalma 50 m/m%-kal csökkent katalizátor használata következtében [50]. Hüseyin Aydın és Cumali İlkılıç katalizált gumiabroncs pirolízis vizsgálata során megfigyelték, hogy a CaO, Ca(OH)₂ és NaOH csökkentette a pirolízis olaj kéntartalmát [55], [56]. Leung és munkatársai pirolízis kísérleteik során gumiabroncsokhoz kalcinált dolomitot és mészkövet keverték, amely anyagok hatására a pirolízis gázban képződő H₂S mennyiségének csökkentését tapasztalták [57]. Kar tanulmányában [58] az expandált perlit katalitikus hatását vizsgálta a gumiabroncs pirolízise során. Megfigyelte, hogy az alkalmazott paraméterek mellett 425 °C-on 65 m/m%-os pirolízis olaj hozamot lehet elérni a perlitnek segítségével, ahol az olajok C₅-C₁₅ szerves vegyületeket (főként aromás szénhidrogéneket) tartalmaztak.

Számos kísérletet végeztek a zeolittal is mint katalizátor. Búzaszár és a hulladék gumiabroncs kopiroízisére a természetes zeolit katalitikus hatását Ahmed és munkatársai vizsgálták, melyek során megállapították, hogy a természetes zeolit javította az olaj minőségét azáltal, hogy nagyobb benzol, toluol és xilol (BTX) tartalmat (61 V/V%) eredményezett [59]. Wang és munkatársai kobalt, vas és cirkónium hordozóval ellátott savas HY zeolit hatását vizsgálták gumi- és műanyag hulladékok katalitikus lebontása során az aromás szénhidrogének mennyiségére. Megfigyelték, hogy a cirkónium hordozó megnövelte ezek mennyiségét [60].

Kutatásaim során különféle adalékokat kevertem a gumiabroncs hulladékhoz, majd a keverékeket pirolizáltam. Ezt követően vizsgáltam a keletkező termékeket, ezáltal az adalékok hatását. Az általam használt adalékokat a következőkben mutatom be.

2.3 A kísérleteim során alkalmazott adalékanyagok bemutatása

Az adalékok kiválasztásánál ügyeltem azok változatosságra, így volt közöttük ásvány (dolomit és zeolit), kőzet (alginit) és ipari hulladék (tojás és kagylóhéj) is, melyek kiválasztásánál további szempontok is érvényesültek. Ilyen volt pl. a dolomit, tojáshéj és kagylóhéj esetén a CaO vagy CaCO_3 tartalom, ami segíthet a kén megkötésében, a mikroelemek jelenléte az alginit és zeolit esetén, ami katalitikus hatásokat fejthet ki, vagy a porozitás, ami a zeolit és a kalcinált anyagok esetén játszhat jelentős szerepet. Az alkalmazott anyagokról egy rövid leírás a következőkben olvasható.

Dolomit

A dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) széles körben alkalmazott ásvány, amely előfordulásától függően a kalcium és magnézium különböző arányú kombinációja. Az ipar számos területén alkalmazzák, melyek közül az egyik legfontosabb felhasználási területe az építőipar, adalékanyagként keverik a cementhez, illetve a betonhoz, ezáltal növelve a beton szilárdságát és a környezeti hatásokkal szembeni ellenállóságát [61]. Használják még az üveggyártás [62] során, illetve a mezőgazdaságban talajjavító és pH szabályzó céllal [63].

Alginit

Az alginit fosszilis biomasszából, agyaggá elmállott vulkáni porból, illetve mészből álló magas szervesanyag-tartalmú üledékes kőzet. Az alginit jellemzően magas szervesanyag-tartalommal és jelentős mennyiségű makro- és mikroelemmel rendelkezik. A szakirodalom beszámol többek közt víz és olaj emulzió demulgeálására [64], [65] történő alkalmazásáról.

Tojáshéj

A tojáshéj a madarak tojásainak külső, kemény, védelmező borítása. Körülbelül 96 m/m%-ban kalcium-karbonátból áll (CaCO_3) [66], amihez kisebb mennyiségben más ásványi anyagok, például magnézium-karbonát és foszfát is társulhatnak.

A tojáshéj hulladékot ásványi anyag és nitrogén tartalma alkalmassá teszi takarmány vagy műtrágya gyártásához [66], illetve a bázikus jellege és a magas kalcium tartalma miatt részleges

mészkő pótlóként is alkalmazható cementgyárakban [67]. Mindemellett az orvostechnikai alkalmazáshatóságát is hidroxipatitként (HAp) számos tanulmány vizsgálta [68], [69].

Az Európai Parlament és Tanács 1069/2009/EK rendelete alapján a mészhéjú állatok héja, valamint a tojáshéj esetében lehetőség van a hulladékot a talajra juttatni feldolgozás nélkül, amennyiben illetékes hatóság véleménye szerint nem jelentik e termékeken keresztül emberre vagy állatra átvihető betegség kockázatát [70].

Kagylóhéj

A kagylóhéj a tengeri és édesvízi kagylók külső borítása, amely rendkívül kemény és tartós anyagból áll. Az összetétele többnyire kalcium-karbonát (CaCO_3), valamint kisebb mennyiségben más ásványi anyagokat is tartalmazhat, például magnézium-karbonátot vagy kovasavat. A kagylóhéj, mint hulladék fő forrása az élelmiszeriparban és a vendéglátásban fogyasztott kagylók előkészítése és feldolgozása. Puhafával történő pirolízis kísérletekről a szakirodalomban már beszámolnak [71], [72].

Zeolit

A zeolitok térhálós, kristályos aluminoszilikátok, melyekben a mezopórusos kapilláris rendszer a SiO_4 és AlO_4 tetraéderek összekapcsolódása nyomán alakul ki. A felhasználási célhoz módosítható a zeolitok kémiai összetétele és tulajdonságai a rácsszerkezet módosítása nélkül. A zeolitok mindennapi életünk részeit képezik. Jelen vannak a kőolaj-finomításban [73], a víztisztításban [74], a gáztisztításban [75], a mezőgazdaságban [76], illetve számos területen még. A zeolitok lehetnek természetes eredetűek (vulkanikus tevékenység nyomán vagy üledékes kőzetekben) [77] vagy szintetikus előállítottak [78]. Ezeket az ásványokat alacsony költség, alacsony toxicitás, nagy felület, változtatható porozitás és magas mechanikai szilárdság jellemezi [79].

A fenti adalékok mellett használtam azok kalcinált változatát is, ugyanis kalcinálással a nedvesség és az illékony összetevők eltávolíthatók, az anyagban végbemenő bomlási folyamatok hatására pedig növelhető a porozitás és a reakcióképesség.

3 Célkitűzés

A gumi pirolízis legértékesebb terméke általában a pirolízisolaj, amely hasonlóan a kőolajhoz, finomítás után motorhajtóanyagok alapanyagaként felhasználható. Ezen iparágban nagyon szigorú határértékeket kell betartani a kén tartalom tekintetében. Ahogyan az fentebb említésre került, a jelentős kén-telenítési költségek miatt ez a termék gazdaságilag nem versenyképes, így nem találni ipari méretben gazdaságosan működő gumi pirolízis üzemet.

Pirolízis kísérleteket végeztem hulladék gumiabroncs és különböző adalékok keverékeivel, melyek során célom kettős volt. Mivel az adalékok alkalmasak arra, hogy befolyásolják a termékek minőségét és kihozatalát, így egyrészt ennek tekintetében kívántam vizsgálni a pirolízis termékeket. Itt elsősorban a legértékesebb fázis, a folyadék mennyiségének és minőségének növelését tartottam szem előtt, de mivel a gáz és szilárd termékek is alkalmasak tovább hasznosításra, azokat is a lehető legtöbb szempontból megvizsgáltam.

Emellett azért, hogy a kén mindhárom pirolízis termékben történő megjelenése jelenti a legnagyobb kihívást a hasznosítás terén, vizsgálni kívántam az adalékok hatására bekövetkező változásokat, elsősorban a folyadék fázis tekintetében. Ennek keretein belül nagy hangsúlyt fektettem az adalékok hatására kialakuló kénformák vizsgálatára, amivel elő kívánom segíteni a folyamatok mélyebb megértését.

4 A vizsgálatok és a kísérletek bemutatása

4.1 Mérési módszerek

Nedvességtartalom meghatározás

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

Hamutartalom

Az alapanyagok és a keverékek hamutartalom meghatározását a „MSZ EN 14775:2010 Szilárd biotüzelőanyagok. A hamutartalom meghatározása.” című szabvány alapján hajtottam végre egy HK-45/12-V típusú izzítókemencében, 815 °C-ra hevítve, majd tömegállandóságig hűntartva a bemért mintákat. A tömegveszteség alapján a hamutartalmat számítottam.

Elemi összetétel

Az alapanyagok, a pirolízis koksok és olajok elemi összetételének (karbon, hidrogén, nitrogén, kén) meghatározása a „MSZ EN ISO 16993:2016 Szilárd bio-tüzelőanyagok. Az elemzési eredmények átszámítása egyik állapotról egy másikra (ISO 16993:2016)” és a „MSZ EN ISO 16559:2022 Szilárd bio-tüzelőanyagok. Szakszótár (ISO 16559:2022)” című szabványok alapján egy Carlo Erba EA1108 típusú elemanalizátorral történt. Amennyiben a vizsgáló berendezés kialakítása nem alkalmas az oxigén tartalom közvetlen mérésére, az a következő egyenlet (1. egyenlet) szerint számítható:

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

ahol:

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

Gázösszetétel vizsgálat

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

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

A pirolízisgáz H_2S tartalmát emellett egy Ventis Pro5 gáزدetektorral is vizsgáltam, amely alkalmas volt az NH_3 meghatározására is.

Pásztázó elektronmikroszkópia

A pirolízis kokszok vizsgálata egy Zeiss EVO MA10 típusú, EDAX típusú EDS mikroszondával felszerelt pásztázó elektronmikroszkóppal (Scanning Electron Microscope, SEM) történt a Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetben. A mérések előtt a mintákat 20x20 mm-es vékony alumínium lapokra rögzítettem ragasztógyurma vagy ragasztószalag segítségével, majd arannyal gőzöltem azokat (Bio-Rad SEM Coating system).

Fázisösszetétel meghatározás

A kristályos anyagokban megtalálható fázisok meghatározására, azonosítására és kristályszerkezeti jellemzésére alkalmazott roncsolásmentes anyagvizsgálati módszer a röntgendiffrakciós vizsgálat (X-ray Diffraction, XRD). Ezeket egy Rigaku MiniFlex II típusú röntgen diffraktométerrel végeztem el. A mérés során 150 mA és 40 kV, $CuK\alpha$ sugárzás 1,5418 Å hullámhosszával, 0,01°-os lépésközzel) az alapanyagok és a keletkezett pirolízis kokszok minőségi fázisösszetételének vizsgálatára használtam $2\theta = 5-90^\circ$ és $10^\circ \text{ min}^{-1}$ pásztázási sebesség mellett.

Röntgenfluoreszcencia analízis

A röntgenfluoreszcencia analízis (RFA vagy angolul XRF) egy olyan roncsolásmentes anyagvizsgálati módszer, amely a minták minőségi és mennyiségi analízis alkalmas. A vizsgálatokat rövid idő alatt (10-60 mp) el lehet végezni, melyek során a minták kémiai elem

tartalmáról, illetve azok százalékos arányairól kapunk információt. A méréseket egy Bruker S1 Titan kézi XRF analízátorral végeztem el.

Derivatográfos vizsgálat

Az alapanyagok és a keverékek derivatográfus vizsgálatát egy MOM Derivatograph-C termoanalitikai mérőberendezéssel végeztem, 1000-, és (az aprított gumi esetén) 1200 °C-ig történő felfűtéssel, melyhez 10 °C/perc fűtési sebességet állítottam be. A vizsgálatokhoz 30 ± 1 mg mintát mértem be, melyeket inert atmoszférában végeztem el a pirolízis szimulálása végett, kivéve az aprított gumiabroncs esetén, amelynél oxidatív atmoszférájú mérést is elvégeztem. A mérés során rögzített görbékből derivatogrammot kaptam, amely segítségével nyomon követhettem a hőmérséklet növelésével kiváltott folyamatokat, mint például a dehidratáció, az illókiválás, az égés. A minta hőmérséklet hatására bekövetkező tömegváltozását a termogravimetria (TG) görbe reprezentálja, amely a tömegváltozás egyszerű függvénye, melyet tovább deriválva megkaptam a differenciál termogravimetria (DTG) görbét. Ahol a TG görbének inflexiós pontja van, ott a DTG görbén csúcs jelentkezik, amely alapján következtethetünk a tömegcsökkenés sebességére.

Számítások

Jelen dolgozat szempontjából az egyik legfontosabb paraméter a **teljes kén tartalom**, melynek meghatározásához kétféle berendezést (elemanalizátor és XRF készülék) alkalmaztam, ezekről fentebb lehet olvasni. Az elemanalizátor égetés útján határozza meg a szerves molekulák összetételét (karbon-, hidrogén-, nitrogén- és kén tartalmát), emiatt pl. a szervetlen formában jelenlévő kén mennyiségéről sem ad információt. Az XRF analízis során a készülék a periódusos rendszer 12. (magnézium) és 95. (amerícium) eleme közötti tartományt képes vizsgálni, ezen elemek összegét tekinti 100%-nak. Az elemanalízis során mért kén tartalom és a hamutartalom összegét szorozva az XRF analízis során kapott kén tartalommal a szilárd minták teljes kén tartalma számítható (2. egyenlet):

$$x_{\text{teljes,S}} = (x_{\text{Hamu}} + x_{\text{CHNS,S}}) * \frac{x_{\text{XRF,S}}}{100} \quad (2)$$

ahol:

$x_{\text{teljes,S}}$	- A pirolízis termék teljes kén tartalma [m/m%]
x_{Hamu}	- Hamutartalom [m/m%]
$x_{\text{CHNS,S}}$	- Elemanalízis során kapott kén tartalom [m/m%]
$x_{\text{XRF,S}}$	- Röntgenfluoreszcencia analízis során kapott kén tartalom [%]

Mivel a keverékek és a tisztán gumi pirolízisből származó termékek arányát nehéz összehasonlítani, a keverékek esetén **a képződő fázisok arányait egységnyi beadagolt gumimennyiségre** számítottam át a következő egyenletek szerint:

$$M_{\text{gumi}} + M_{\text{adalék}} = M_{\text{p.gáz}} + M_{\text{p.olaj}} + M_{\text{p.koksz}} \quad (3)$$

ahol:

M_{gumi} - Az aprított gumiabroncs aránya [m/m%]

$M_{\text{adalék}}$ - Az adalék anyag aránya [m/m%]

$M_{\text{p.gáz}}$ - Képződő pirolízis gáz aránya [m/m%]

$M_{\text{p.olaj}}$ - Képződő pirolízis olaj aránya [m/m%]

$M_{\text{p.koksz}}$ - Képződő pirolízis koksz aránya [m/m%]

$$M_{\text{adalék}} = X_{\text{a.szilárd}} + X_{\text{a.gáz}} \quad (4)$$

ahol:

$M_{\text{adalék}}$ - Az adalék anyag aránya [m/m%]

$X_{\text{a.szilárd}}$ - Az adalékból 500 °C-on képződő szilárd maradék aránya [m/m%]

$X_{\text{a.gáz}}$ - Az adalékból 500 °C-on képződő pirolízis gáz aránya [m/m%]

Az anyagokban 500 °C-on bekövetkező változásokat derivatográfus vizsgálatok kiértékeléseivel határoztam meg, melyekhez a derivatogramokat az 1. melléklet tartalmazza.

$$Y_{\text{g.szilárd}} = M_{\text{p.koksz}} - X_{\text{a.szilárd}} \quad (5)$$

ahol:

$Y_{\text{g.szilárd}}$ - Az aprított gumiabroncsból képződő szilárd maradék aránya [m/m%]

$M_{\text{p.koksz}}$ - Képződő pirolízis koksz aránya [m/m%]

$X_{\text{a.szilárd}}$ - Az adalékból képződő szilárd maradék aránya [m/m%]

$$Y_{\text{g.gáz}} = M_{\text{p.gáz}} - X_{\text{a.gáz}} \quad (6)$$

ahol:

$Y_{\text{g.gáz}}$ - Az aprított gumiabroncsból képződő gáz aránya [m/m%]

$M_{\text{p.gáz}}$ - Képződő pirolízis gáz aránya [m/m%]

$X_{\text{a.gáz}}$ - Az adalékból képződő gáz aránya [m/m%]

A **száraz gázkeverék égéshője** (Higher Heating Value, HHV) a gázösszetétel és az alkotók égéshője ismeretében számítható a következő képlettel:

$$HHV = \sum_{i=1}^n x_i * HHV_i \quad (7)$$

ahol:

HHV - Égéshő [MJ/m³]

x - Az egyes komponensek aránya

A tiszta gázok égéshője elérhető internetes adatbázisokban [80].

A pirolízis során keletkező **gáz elégetéséből származó CO₂ mennyisége** következő egyenlettel számítható [81]:

$$V_{CO_2} = \frac{n * C_n H_m + CO + CO_2}{100} \quad (8)$$

ahol:

V_{CO_2} - A gázkeverék elégetését követően a CO₂ mennyisége a füstgázban egységnyi gázkeverékre vonatkoztatva [m³/m³]

n - A szénhidrogén molekula karbon atomjainak száma

$C_n H_m$ - Szénhidrogének (metán, etán, etén, propán...) mennyisége [V/V%]

CO - CO mennyisége [V/V%]

CO₂ - CO₂ mennyisége [V/V%]

1 t alapanyag pirolíziséből származó gázt elégetve, az égés során keletkező CO₂ mennyiségét a következő egyenlettel számíthatjuk:

$$Q_{CO_2} = \frac{V_{CO_2} * V_{pirol}}{100} \quad (9)$$

ahol:

Q_{CO_2} - A gázkeverék elégetését követően a CO₂ mennyisége [m³CO₂/talapanyag]

V_{CO_2} - A gázkeverék elégetését követően a CO₂ mennyisége a füstgázban egységnyi gázkeverékre vonatkoztatva [m³/m³]

V_{pirol} - Pirolízis során képződő gáz [m³_{gáz}/talapanyag]

A pirolízis kokszt égéshőjét az elemi összetétel alapján határoztam meg a 10. egyenlet alapján [82]:

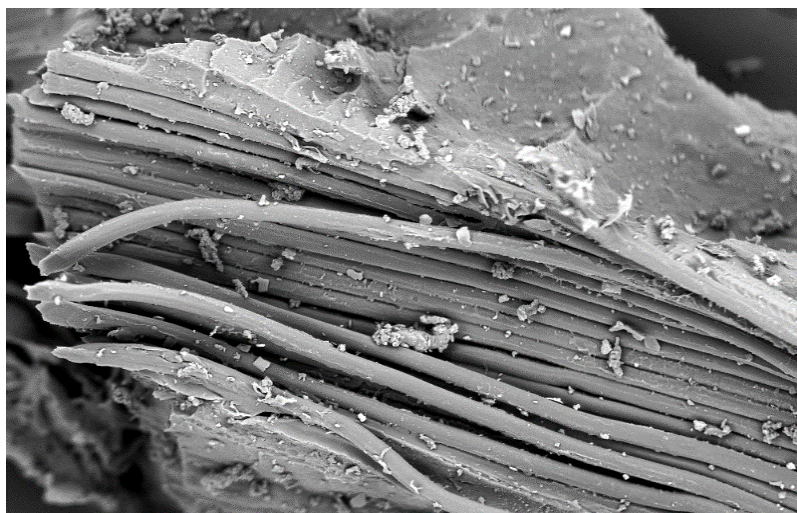
$$HHV = 151,2 * (C) + 499,77 * (H) + 45,0 * (S) - 47,7 * (O) + 27,0 * (N) \quad (10)$$

ahol:

- O - A minta oxigéntartalma [m/m%]
- C - A minta karbontartalma [m/m%]
- H - A minta hidrogéntartalma [m/m%]
- S - A minta kéntartalma [m/m%]
- N - A minta nitrogéntartalma [m/m%]
- HHV - A koksztégéshője [MJ/kg]

4.2 Felhasznált anyagok

A kísérletek során 1-2 mm szemcseméretűre aprított gumiabroncsot használtam alapanyagként, melynek egy szemcséjéről készült SEM felvétel látható a 3. ábrán. A SEM felvételt kiegészítettem egy energiadiszperzív spektrometriás (EDS) elemzéssel (3.ábra), amely a fő komponensek (szén, oxigén) mellett jelentős mennyiségű kén, valamint cink jelenlétét mutatta.



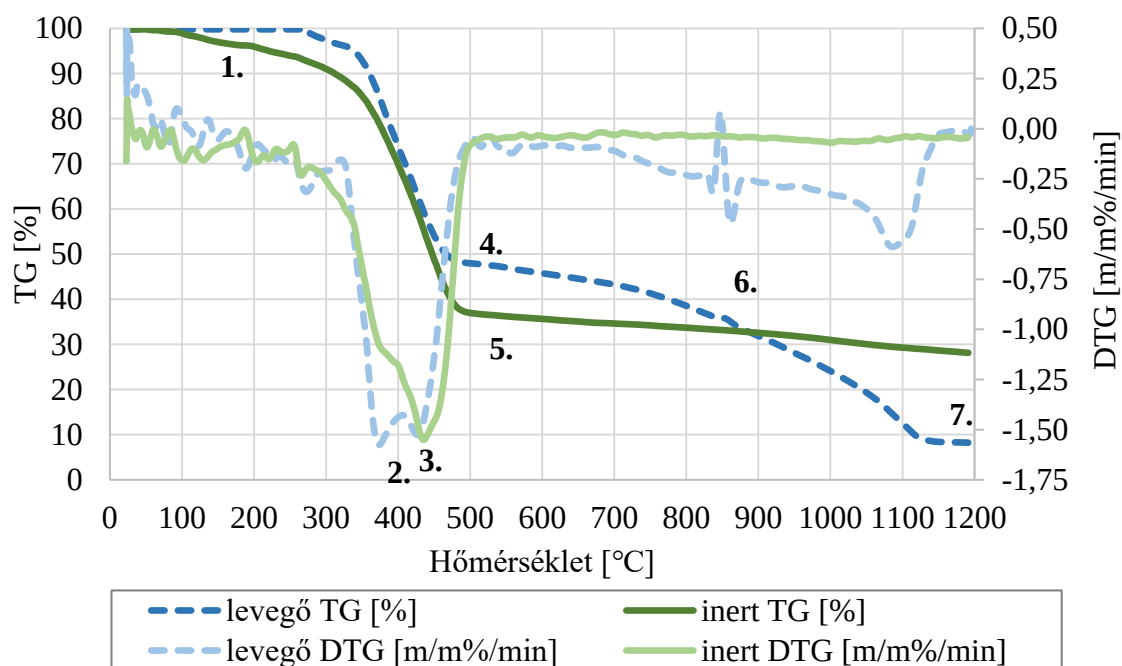
Elem	Átlag [m/m%]
C	72,28
O	11,09
Al	0,62
Si	1,50
S	4,26
K	0,55
Ca	1,18
Fe	1,57
Zn	6,96

3. ábra: Az aprított gumiabroncs 100-szoros nagyításban és az átlagos elemi összetétel

Az aprított gumiabroncs inert és oxidatív atmoszférában rögzített derivatogramját a 4. ábra mutatja be. Az alapanyag szerkezetében kötött vizet nem tartalmaz, ennek megfelelően 150 °C-os kemencehőmérséklet eléréséig csak 0,2 % volt a minta tömegcsökkenése (1. pont). A legintenzívebb tömegcsökkenést a gumiabroncs minta esetén kb. 300-tól 500 °C között

tapasztaltam inert és oxidatív atmoszférában egyaránt. A levegő atmoszférában végzett vizsgálat esetén ebben a tartományban a DTG görbe két jól elkülönülő csúcsot (3. és 4. pont) mutat, amely alapján két lépésben ment végbe a tömegcsökkenés. Inert atmoszférában ezzel szemben egy csúcs (3. pont) látható. Az 500 °C-ot elérve inert atmoszférában a minta 60,8 m/m%-ban már átalakult (5. pont) majd egy lassú tömegcsökkenés megy végbe 1200 °C-ig. Ezzel szemben oxidatív atmoszférában ekkorra még csak az alapanyag 50,5 m/m%-a alakult át (4. pont), majd ezt követően két lépcsőben (4-6. és 6-7. pont) játszódtott le egy, az inert atmoszférában tapasztalttól gyorsabban végbemenő tömegcsökkenés (4.-7. pont). A két közegben végzett vizsgálatokat összevetve az 1200 °C-ot elérve az látható, hogy míg oxidatív közegben, a minta elégetése után 8%-nyi hamu maradt vissza, addig inert közeg esetén még 27%-nyi anyagmennyiség nehezen bontható karbonváz formájában visszamaradt.

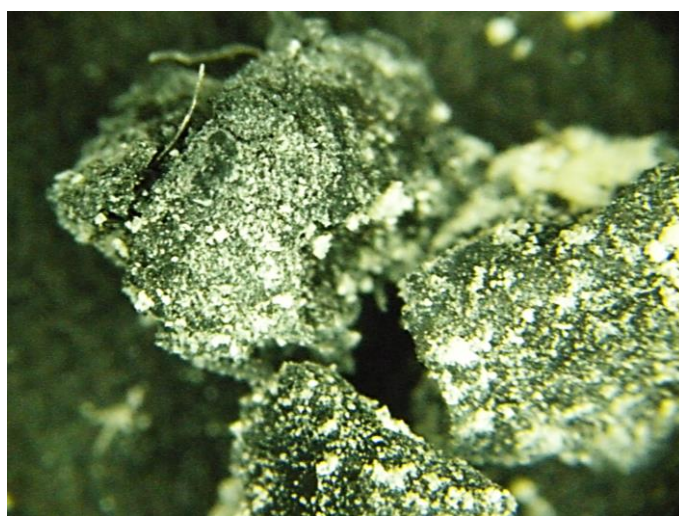
A két közegben végzett vizsgálat TG görbéit összehasonlítva inert közegben a gumi alapanyag több, mint 50%-a termikusan átalakítható más halmazállapotú termékekké. Ha figyelembe vesszük, hogy oxidatív közegben, a minta elégetése után 8%-nyi hamu maradt vissza, inert közegben az 1200 °C elérésekor még legalább 27%-nyi anyagmennyiség nehezen bontható karbonváz formájában maradt meg.



4. ábra: A hulladék gumibroncs derivatogramja inert és oxidatív atmoszférában

Kísérleteim során az alapanyaghoz (aprított gumibroncs) különböző adalékokat (tojáshéj, kagylóhéj, dolomit, alinit, zeolit) kevertem eredeti állapotukban és kalcinált formában. A kalcinálást 950 °C-on végeztem 4 órás hőntartással. Az aprított gumibroncs

0,1 mm szemcseméret alá őrölt adalékot kevertem 1:1 tömegarányban. Mivel a kísérleteim során elsősorban a folyamatok vizsgálata és megértése volt a cél, a kis szemcseméret mellett az 1:1 tömegarány megfelelően nagy mennyiségű adalékot biztosított, arra, hogy az adalék teljesen be tudja vonni a gumi szemcséket (5. ábra). Az alkalmazott keverékaránnyal arra számítottam, hogy a folyamatok jobban megfigyelhetők lesznek a lehető legnagyobb gumi-adalék érintkezési felület által, viszont a jövőbeli, nagyobb léptékű megvalósítás előtt ezt az arányt mindenképpen optimalizálni szükséges.



5.ábra: Gumiszemcsék zeolit adalékanyaggal borítva

A bemutatott adalékok (dolomit, alginít, tojáshéj, kagylóhéj és zeolit) mellett használtam azok kalcinált változatát is, ugyanis kalcinálással a nedvesség és az illékony összetevők eltávolíthatók, az anyagban végbemenő bomlási folyamatok hatására pedig növelhető a porozitás és a reakcióképesség.

2. táblázat: A kísérletekhez felhasznált anyagok tulajdonságai

Anyag	Hamu tartalom [m/m%]	Nedvesség tartalom [m/m%]	Elemi összetétel [m/m%]				Kéntartalom XRF alapján [%]	Számított, teljes kéntartalom [m/m%]
			Karbon	Hidrogén	Nitrogén	Kén		
Gumi-abroncs	10,10	1,88	80,32	7,11	0,60	1,79	22,44	2,67
Dolomit	55,82	0,20	12,88	0,06	<0,20	<0,01	<0,01	<0,01
Tojáshéj	52,96	0,38	13,28	0,37	0,63	0,02	0,25	0,13
Alginít	71,79	8,49	7,99	1,37	<0,20	0,02	0,24	0,18
Kagylóhéj	64,61	0,54	12,34	0,31	0,25	<0,01	<0,01	<0,01
Zeolit	91,90	5,25	<0,75	0,96	<0,20	0,02	<0,01	<0,01
Kalcinált dolomit	89,88	<0,01	0,91	1,61	<0,20	<0,01	<0,01	<0,01

Kalcinált tojánhéj	91,65	<0,01	0,77	2,60	<0,20	<0,01	<0,01	<0,01
Kalcinált alginit	89,57	<0,01	<0,75	2,54	<0,20	<0,01	<0,01	<0,01
Kalcinált kagylóhéj	99,21	<0,01	<0,75	0,10	<0,20	0,04	0,47	0,47
Kalcinált zeolit	99,39	<0,01	<0,75	0,10	<0,20	<0,01	<0,10	<0,01

Az adalékok hamutartalma (2. táblázat) többszöröse volt a gumiabroncshoz viszonyítva, nedvességtartalom tekintetében pedig elmondható, hogy a zeolit és alginit 5-8 m/m%-os nedvességtartalmához képest a többi anyag ezen jellemzője sokkal kisebb volt. Megfigyelhető továbbá, hogy a gumi számottevően nagyobb kén tartalommal rendelkezett, mint az adalékok, emellett megállapítható, hogy a kén közel 70%-a oxidálható formában van jelen. Az adalékanyagok karbon és hidrogéntartalma minden esetben alacsonyabb volt, mint a gumiabroncs esetén, viszont a kén a kagylóhéj, a kalcinált kagylóhéj, a tojánhéj és az alginit esetén kimutatható mennyiségben (<0,05 m/m%), a többi esetben pedig kimutatási határ alatt volt (<0,01 m/m%), melyet a röntgenfluoreszcencia analízis megerősített.

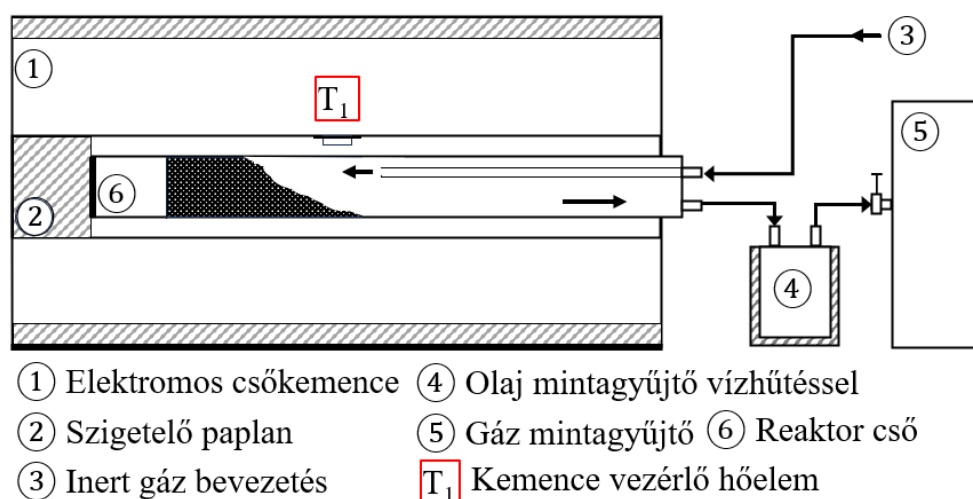
A kísérleteim során alkalmazott alapanyagok és keverékek jelölését az 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat: A kísérletek során alkalmazott rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Alapanyag	Adalék	Rövidítés	Alapanyag	Adalék
G	Gumiabroncs 100m/m%	-	-	-	-
T	Tojánhéj 100 m/m%	-	GT	Gumiabroncs 50m/m%	Tojánhéj 50m/m%
K	Kagylóhéj 100 m/m%	-	GK	Gumiabroncs 50m/m%	Kagylóhéj 50m/m%
D	Dolomit 100 m/m%	-	GD	Gumiabroncs 50m/m%	Dolomit 50m/m%
A	Alginit 100m/m%	-	GA	Gumiabroncs 50m/m%	Alginit 50m/m%
Z	Zeolit 100m/m%	-	GZ	Gumiabroncs 50m/m%	Zeolit 50m/m%
KT	Kalcinált tojánhéj 100m/m%	-	GKT	Gumiabroncs 50m/m%	Kalcinált tojánhéj 50m/m%
KK	Kalcinált kagylóhéj 100m/m%	-	GKK	Gumiabroncs 50m/m%	Kalcinált kagylóhéj 50m/m%
KD	Kalcinált dolomit 100m/m%	-	GKD	Gumiabroncs 50m/m%	Kalcinált dolomit 50m/m%
KA	Kalcinált alginit 100m/m%	-	GKA	Gumiabroncs 50m/m%	Kalcinált alginit 50m/m%
KZ	Kalcinált zeolit 100m/m%	-	GKZ	Gumiabroncs 50m/m%	Kalcinált zeolit 50m/m%

4.3 A kísérleti rendszer

Egy 370 mm hosszú és 30 mm átmérőjű hőálló, az egyik oldalán 2 nyílással ellátott acélsövet használtam pirolízisreaktorként Hőker 350/900 típusú, 900 °C-ig fűthető villamos csőkemencében (6. ábra). A gumi alapanyaghoz különböző adalékanyagokat (tojáshéj, kagylóhéj, dolomit, alginit, zeolit, kalcinált kagylóhéj, kalcinált tojáshéj, kalcinált dolomit, kalcinált alginit, kalcinált zeolit) kevertem 1:1 tömegarányban, melyekből 60 ± 1 g keverékeket töltöttem be a reaktorba. A felfűtés előtt a reaktorban az inert atmoszférát nitrogénes átöblítéssel biztosítottam. A kísérletek szobahőmérsékleten indultak, majd 500 °C-ra történő fűtést követően 60 perc hőtartást alkalmaztam. Ennek során az olajmintát egy vízhűtéssel ellátott mintagyűjtő edénybe, míg a képződő pirolízis gázt egy gázmintagyűjtő zsákba gyűjtöttem. Minden esetben három párhuzamos kísérletet végeztem el, melyek átlaga került bemutatásra.

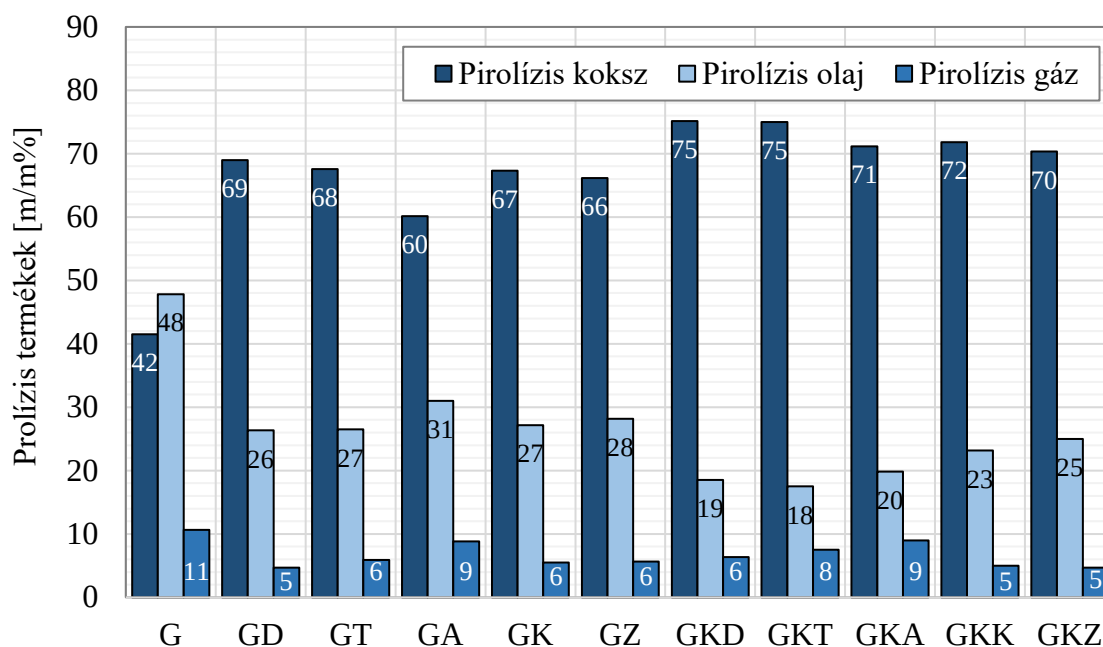


6. ábra: A kísérleti összeállítás sematikus rajza

5 Eredmények

5.1 Anyagmérleg

A pirolízis termékek megoszlását a 7. ábra mutatja be. A gumiabroncs apríték pirolízise során keletkezett a legkisebb mennyiségben pirolízis kokszt, melynek oka az adalékanyagok viszonylag nagy hamutartalma (1. táblázat). A pirolízis olajok esetén ezzel ellentétesen, a gumiabroncs apríték pirolízise produkálta a legnagyobb mennyiségben a pirolízis olaj hozamot. A keverékek közül az alginit (GA) és a zeolit (GZ) tartalmú keverékek esetén tapasztaltam az aprított guminál magasabb gázhozamot.

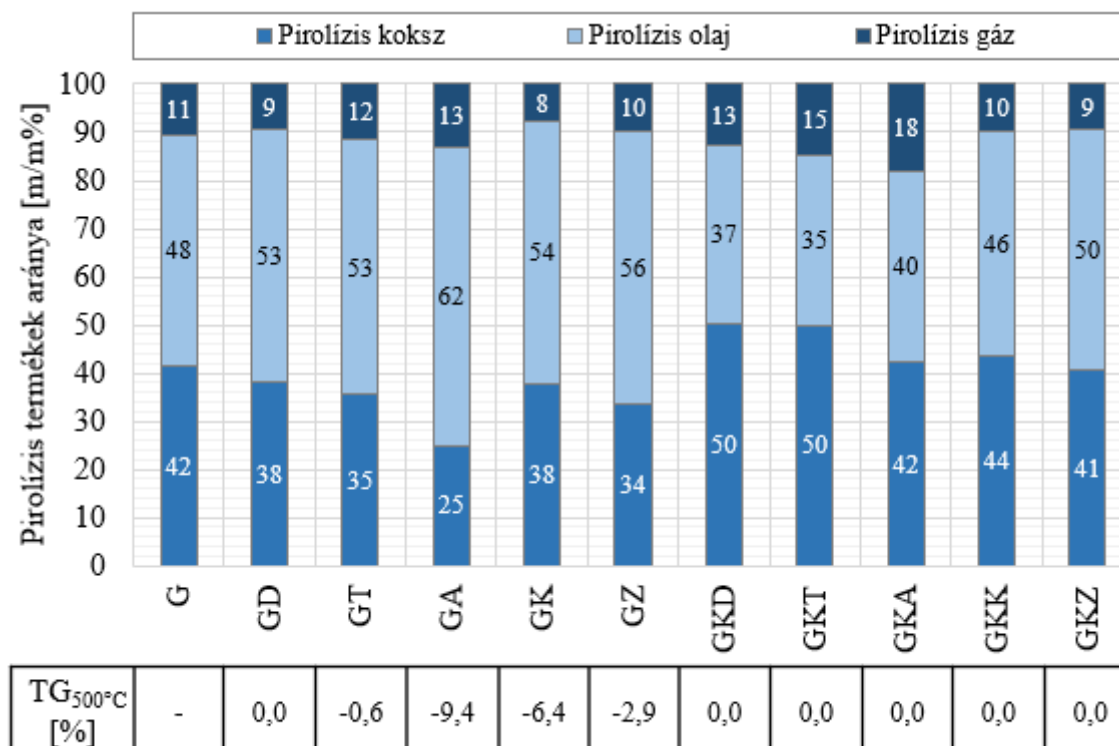


7. ábra: A keletkező pirolízis termékek megoszlása

A 8. ábrán megfigyelhető, hogy a keverékekhez alkalmazott adalékanyagok hatással voltak a gázhozamra a pirolízis kísérletek során. A pirolízis kokszt mennyisége az aprított gumiabroncs (G) esetén 42 m/m% volt, az adalékok hatására viszont ez 65-70 m/m% között mozgott. Az olaj fázis mennyisége az aprított gumiabroncs (G) pirolízise során 48 m/m%, a keverékek pirolízise esetén 17-31 m/m% volt, a keletkező gáz mennyisége pedig 4-11 m/m% közötti tartományban helyezkedett el.

Annak érdekében, hogy a gumi pirolízis anyagmérlege összehasonlítható legyen a keverékek anyagmérlegével, egységnyi beadagolt gumimennyiségre számoltam át az értékeket,

melynek során figyelembe vettem az adalékanyagok 500 °C-on mérhető tömegcsökkenését is. Az átszámolt anyagmérleg, és a 4.3. fejezetben látható számításokhoz használt, adalékokra vonatkozó tömegcsökkenés értékek a 8. ábrán szerepelnek.



8. ábra: A keverékek gumi részéből képződő pirolízis termékek megoszlása és az adalékok 500 °C-on mért tömegcsökkenése

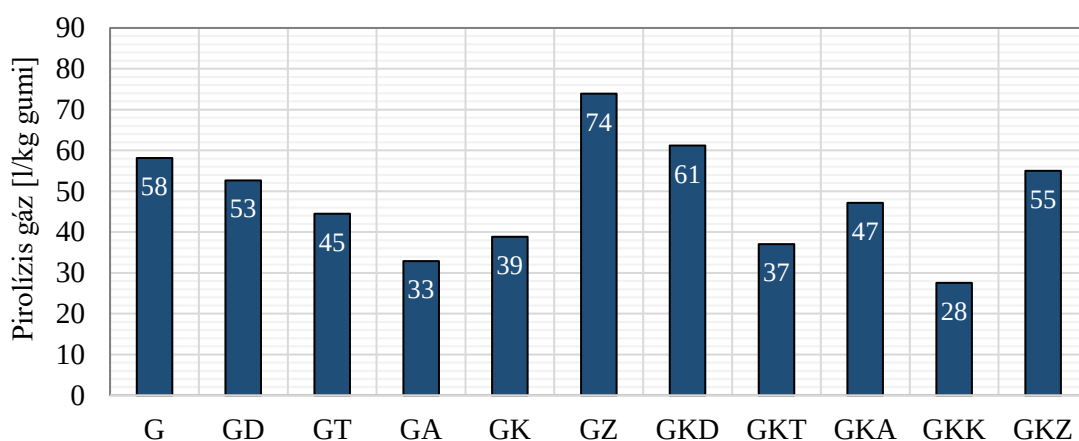
A 8. ábra az adalékok anyagmérlegre gyakorolt hatását mutatja az adalékok tömege nélkül. A legjelentősebb hatások a következők. A gumi pirolízishez viszonyítva a keverékek gumi tartalmából legnagyobb visszamaradó szilárd mennyiség a kalcinált dolomit (GKD) és kalcinált tojásbél (GKT) hozzáadása során maradt. A legkisebb visszamaradó szilárd anyagot az alginit (GA) hozzáadása eredményezte, ez esetben az olaj termék mennyiségében jelentős növekedés jelentkezett. A képződő gáz mennyisége csak kis intervallumban változott, viszont a kalcinált alginit (GKA) hozzáadása a képződő gáz mennyiségét közel duplájára növelte meg.

A folyadék fázis számított mennyiségét tekintve jelentős eredménynek tekinthető, hogy a kalcinált dolomit (GKD), a kalcinált tojásbél (GKT), a kalcinált alginit (GKA) és a kalcinált kagylóbél (GKK) esetét kivéve 2-15%-kal nagyobb arányban keletkezett a gumi alapanyaghoz képest.

5.2 Pirolízis termékek vizsgálata

5.2.1 Pirolízisgáz vizsgálat

A keverékek pirolízise során keletkező gáz mennyiségét vizsgálva (9. ábra) az alginit (GA) esetén tapasztaltam a legnagyobb mértékű gáztérfogatot (8. ábra). Megfigyelhető, hogy kalcinálás hatására a gázhozam a kalcinált dolomitos keverék (GKD) kivételével minden más esetben csökkent a kalcináláson át nem esett mintákhoz képest. A kalcinált dolomit (GKD) keverék pirolízise esetén volt a legalacsonyabb a gázhozam, (kevesebb mint az aprított gumiabroncs esetén keletkező gázhozam fele) melyet a kagylóhéjat tartalmazó keverék (GK) követett.



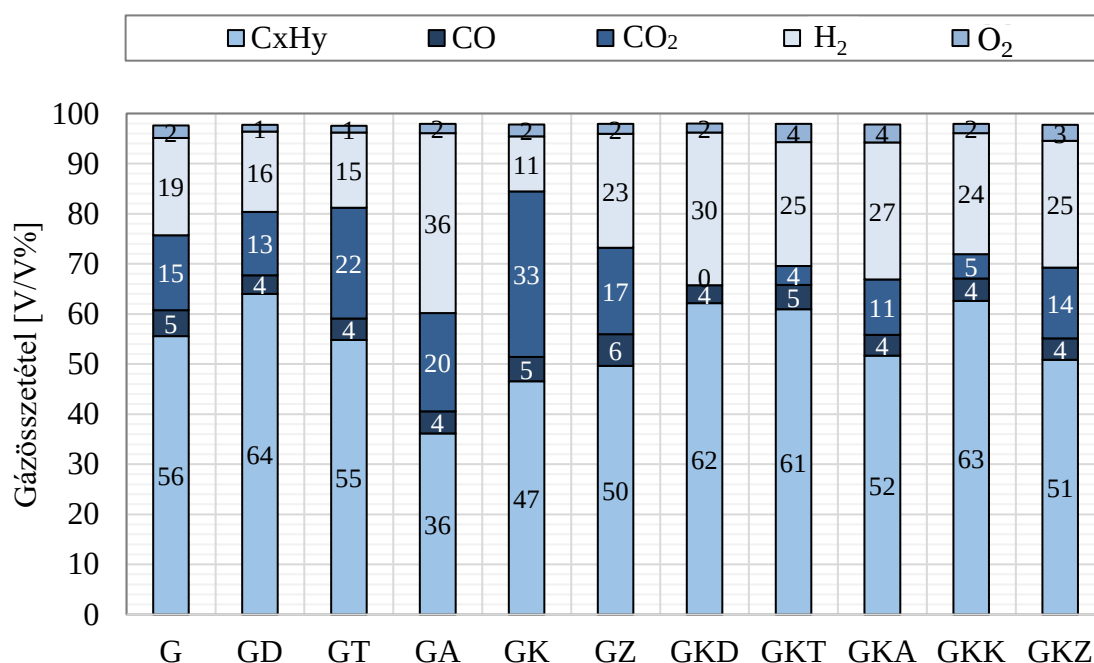
9. ábra: A keletkező pirolízisgáz hozama egységnyi gumi mennyiségre vonatkoztatva

A kísérletek során képződött pirolízis gázok összetételét a 10. ábra mutatja be. A keletkező CO 3,6 - 6,3 V/V% tartományban képződött az aprított gumiabroncs és a keverékek esetén is. A H₂ mennyisége az alginit (GA) és az zeolit (GZ), illetve minden kalcinált keverék (GKD, GKT, GKA, GKK, GKZ) esetén nőtt az aprított gumiabroncs (G) pirolízise során tapasztalt értékhez képest, míg a dolomit (GD), a tojásbél (GT) és a kagylóhéj (GK) adalékanyagok hatására csökkent. A legalacsonyabb H₂ mennyiség a kagylóhéj (GK) adalékanyag hozzáadásával keletkezett.

A gáz 36 – 63 V/V% között tartalmazott szénhidrogéneket. A kalcinált adalékok hatására jellemzően nagyobb mennyiségben keletkeztek a szénhidrogének az aprított gumiabroncs (G) képest. A kalcinálás nélküli adalékok a dolomit (GD) kivételével kisebb szénhidrogén mennyiséget eredményeztek a gumihoz (G) hasonlítva.

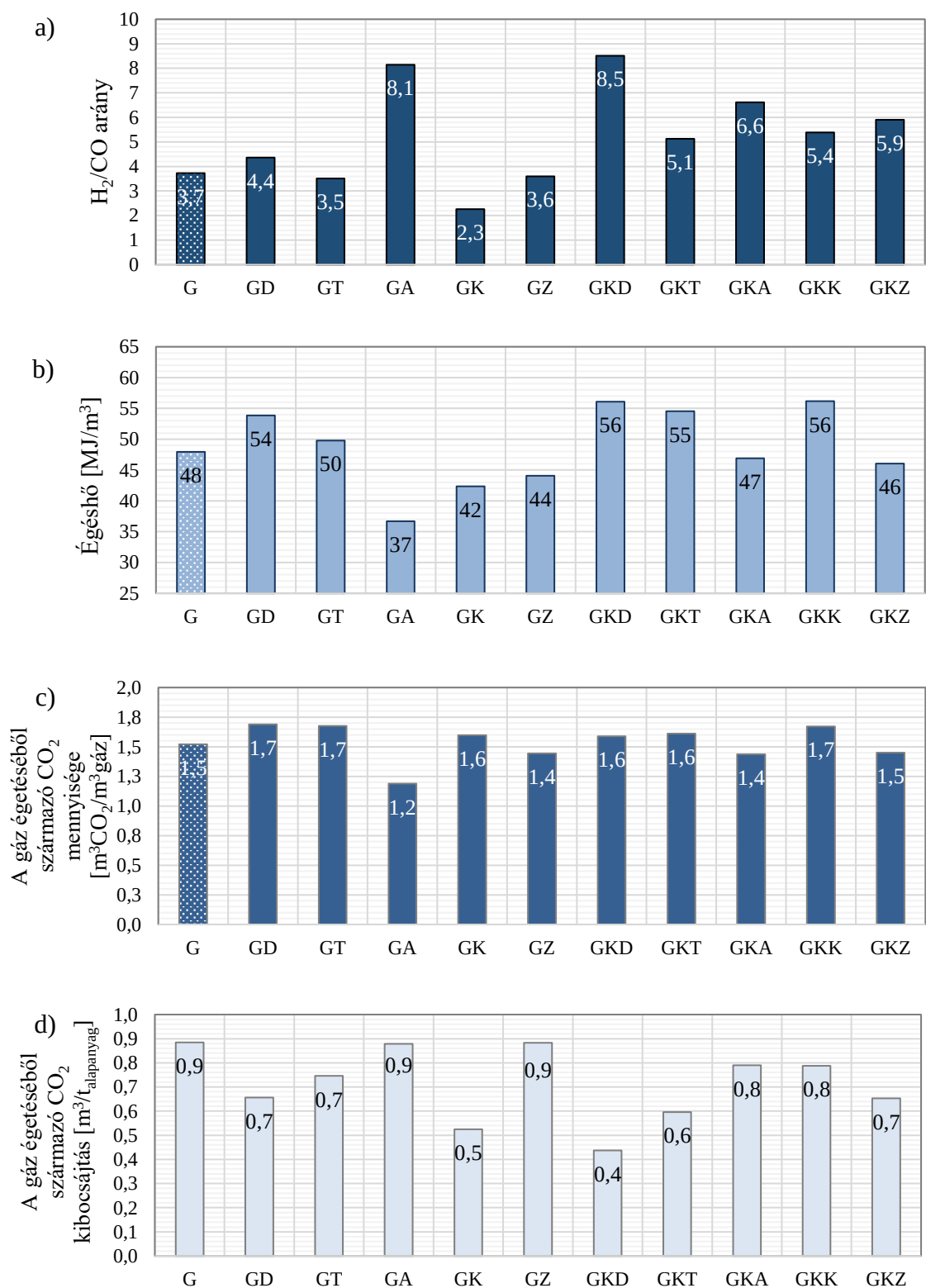
A legkisebb mennyiségben az alginít (GA) adalék hatására keletkeztek szénhidrogének. Itt megfigyelhető volt, hogy az aprított gumiabroncs (G) pirolíziséhez képest arányosan csökkent a szénhidrogének és nőtt a H_2 mennyisége.

A CO_2 mennyisége az aprított gumiabroncs (G) pirolízise során 14,9 V/V% volt, melynél nagyobb mennyiségben a tojáshéj (GT), a kagylóhéj (GK), az alginít (GA) és a zeolit (GZ) hatására keletkezett. Ez a mennyiség a teljes gáz térfogatának közel ötödét, illetve a kagylóhéj (GK) keverék pirolízise esetén a harmadát alkotta. A CO_2 mennyisége a dolomit (GD) hatására csökkent, a kalcinált dolomit (GKD) hatására pedig nem is keletkezett a kimutatási határ felett (0,1 ppm). Továbbá a kalcinálás hatására minden esetben csökkent a CO_2 mennyisége a nem kalcinált keverékek és az aprított gumiabroncs (G) pirolíziséhez képest egyaránt (10. ábra).



10. ábra: A keverékek és a hulladék gumiabroncs pirolízise során keletkező pirolízisgáz összetétele

Az energetikai és vegyipari alkalmazás a legelterjedtebb alkalmazása a pirolízis gázoknak, azonban ennek feltétele a kellően nagy fűtőérték, vagy a H_2 és a CO megfelelő (1-2,1) aránya [83] és kellően nagy mennyisége. Az energetikai hasznosítás tekintetében a karbonsemlegesség elérését szem előtt tartva a termelt gáz elégetése során keletkező CO_2 mennyisége is fontos tényező lehet egy technológia alkalmazás vagy elvetése kapcsán. A kísérleteim során keletkezett pirolízis gázok H_2/CO arányát, égéshőjét és a gáz elégetése során keletkező CO_2 mennyiségét az 11. ábra mutatja be.



11. ábra: A keverékek és a hulladék gumiabroncs pirolízise során keletkező gáz H₂/CO aránya (a), égőshője (b) a gáz elégetése során képződő CO₂ mennyisége (c) és egységnyi alapanyagra vonatkoztatott CO₂ kibocsátás (d)

A vegyipari felhasználás szempontjából a kagylóhéjjal (GK) adalékolt keverékek eredményezték a megfelelő H_2/CO tartományához [83] legközelebbi (2,26) arányt (11. ábra/a), azonban ebben az esetekben is a H_2 és a CO összmenyisége viszonylag kevés, mindösszesen 15,9 V/V% (10. ábra).

Mivel az anyagmérleg (6. ábra) szerint a gáz elég kis arányban keletkezik, érdemes a helyszínen, például a reaktor fűtése során hasznosítani.

Magyarországon a földgáz égéshője jellemzően $37,9 \text{ MJ/m}^3$ (fűtőérték $34,12 \text{ MJ/m}^3$) [84]. Közel azonos égéshőjű pirolízis gáz keletkezett az alginít adalék (GA) hatására (11. ábra/b). Az aprított gumibroncs (G) pirolízise során keletkezett pirolízis gáz ezt felülmúlta ($47,95 \text{ MJ/m}^3$). Ennél nagyobb égéshőjű gáz a dolomit (GD), a tojánhéj (GT), a kalcinált dolomit (GKD), a kalcinált tojánhéj (GKT) és a kalcinált kagylóhéj (GKK) hozzáadásával keletkezett. Megfigyelhető továbbá, hogy az adalékanyagok kalcinálásának hatására a keverékek pirolízise során keletkező gáz égéshője minden esetben növekedett.

A gázösszetétel alapján számítható a gáz égetése során keletkező CO_2 mennyisége (11. ábra/c), ami az alginít (GA), zeolit (GZ) és kalcinált zeolit (GKZ) esetén volt kisebb, mint ami a gumi pirolíziséből származó gáz esetén várható. Abban az esetben, ha a számított értékeket egységnyi alapanyag mennyiségre vonatkoztatjuk (11. ábra/d), a trendek megváltoznak. Ugyanazon mennyiségű alapanyagot pirolizálva és elégetve a képződő gázmennyiséget az alginít (GA) és zeolit (GZ) hozzáadásával lehet számítani a legnagyobb CO_2 kibocsátásra, a legkisebb mennyiség pedig a kalcinált dolomit (GKD) és a kagylóhéj (GK) alkalmazásakor várható.

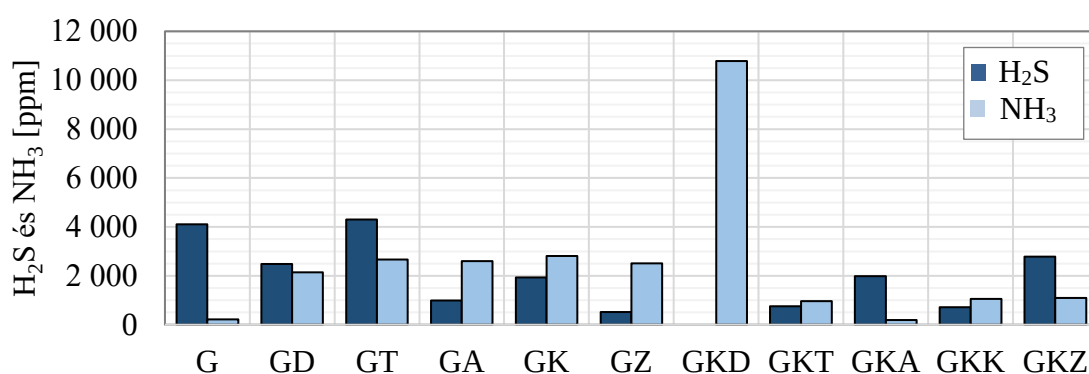
Fontos szem előtt tartani a 10. ábra/d esetén, hogy ezek a modellkeverékek nagy arányú adalékokkal rendelkeztek. Ipari alkalmazás esetén (laboratóriumi optimalizálást követően) a választott adalék mennyisége feltételezhetően lényegesen kisebb lesz, így a CO emisszió közelíteni fogja a gumi (G) értékét, de attól el fog maradni.

A pirolízisgázban megjelentnek olyan nemkívánatos komponensek is mint a H_2S és NH_3 , melyek mind az energetikai, mind pedig a vegyipari alkalmazás során problémát jelentenek. Katalizátorméregként viselkednek a vegyipari folyamatok során, illetve korrozív tulajdonságokkal rendelkeznek, ezért előnyös ezeket a komponenseket minél kisebb koncentrációban tartani [85].

A pirolízis kísérletek során keletkezett gázokban mért NH_3 és a H_2S mennyiségeket a 12. ábra mutatja be. A legnagyobb mennyiségű H_2S az aprított gumibroncs (G), illetve a tojánhéjat (GT) tartalmazó keverékek pirolízise során mértem. Minden más kísérlet során ezektől lényegesen kisebb mennyiségek képződtek. A kalcinálás hatására a tojánhéj (GKT) és a

kagylóhéj (GKK) esetén is tovább csökkent a H₂S mennyisége. Nem keletkezett H₂S kimutatási határ (0,1 ppm) felett a kalcinált dolomittal adalékolt gumi apríték (GKD) pirolízise során, viszont ezen kísérlet esetében jelent meg a legnagyobb mennyiségű NH₃, mely az aprított gumiabroncs (G) képest közel 50-szeres mennyiség volt.

A kalcinálás hatása az alginít és a zeolit esetén éppen ellentétes volt, a H₂S mennyisége közel négyszeresére nőtt, míg az NH₃ mennyisége csökkent. Az alginít alkalmazása során (GA) közel azonos mennyiségben keletkezett NH₃, mint az aprított gumiabroncs (G) esetén, mindegyik más keverék növelte a mennyiségét.



12. ábra: A keletkező pirolízisgáz H₂S és NH₃ tartalma

5.2.2 Pirolízis olaj vizsgálata

A pirolízis során a kondenzálódó folyadék összetételét a 4. táblázat ismerteti.

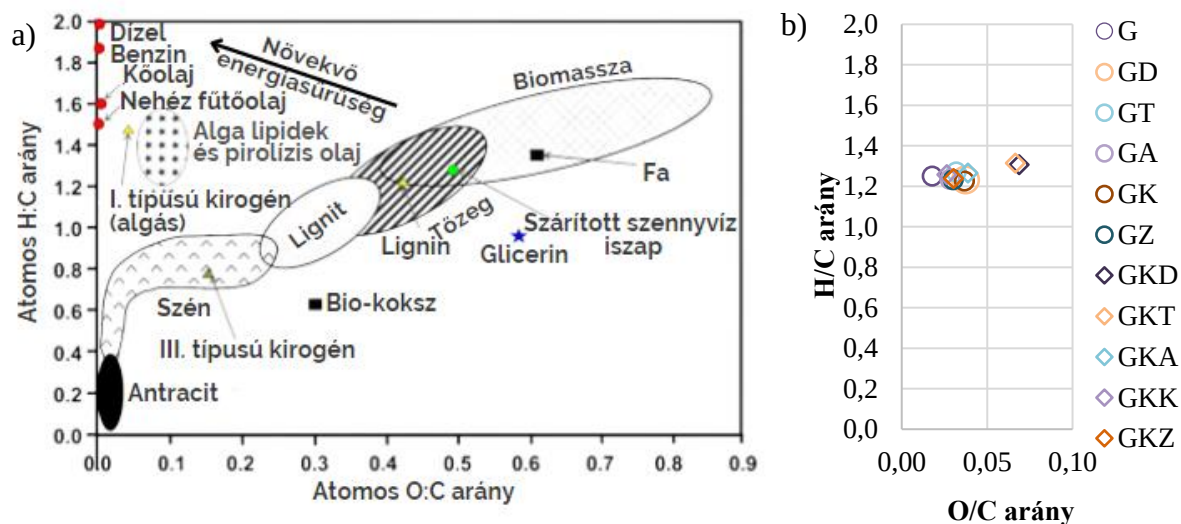
4. táblázat: A pirolízis olajok elemi összetétele

	Elemi összetétel [m/m%]				
	Karbon	Hidrogén	Nitrogén	Kén	Oxigén
G	86,3	10,8	<0,2	1,3	1,6
GD	85,5	10,5	<0,2	0,8	3,2
GT	85,1	10,8	<0,2	1,3	2,7
GA	86,1	10,6	<0,2	0,8	2,4
GK	85,4	10,5	<0,2	0,9	3,1
GZ	86,0	10,6	<0,2	0,8	2,6
GKD	82,9	10,8	<0,2	0,6	5,7
GKT	82,9	10,9	<0,2	0,6	5,5
GKA	84,9	10,7	<0,2	1,1	3,3
GKK	86,2	10,8	<0,2	0,7	2,3
GKZ	86,0	10,7	<0,2	0,7	2,6

A pirolízis olajok elemi összetételét vizsgálva (4. táblázat) megállapítható, hogy a karbon tartalom a gumi (G) pirolíziséből származó olaj esetén volt a legnagyobb, viszont a hidrogén mennyisége szinte minden olaj esetén megegyezett. Jelentős eredménynek tekinthető, hogy a gumi (G) pirolízisből származó olaj 1,3 m/m% kéntartalmát a tojáshéj (GKT) kivételével minden anyag csökkentette. A legnagyobb hatása a kalcinált dolomitnak (GKD), kalcinálttojáshéjnak (GKT), kalcinált kagylóhéjnak (GKK) és kalcinált zeolitnak (GKZ) volt, melyek hozzáadásával az olaj kéntartalma nagyjából a felére csökkent.

A 2013 és 2016 között lezajlott SULFREE projekt [86] keretein belül cél volt a gumiabroncs pirolízise során 0,2%-nál alacsonyabb kéntartalmú pirolízisolaj előállítása. Ezt 600 °C-on üzemelő, mikrohullámmal támogatott pirolízis és többfokozatú, katalizátorokat tartalmazó reaktor alkalmazásával valósították meg. Az általuk elért eredményt sikerült egy lépésben a kalcinált dolomit (GKD) és kalcinált tojáshéj (GKT) alkalmazásával megközelítenem.

A H/C és O/C arányok alapján történő ábrázolását először Dirk William van Krevelen vezette be 1950-ben, amit azóta Van-Krevelen diagramként ismerünk. Ezt a diagramot eredetileg tüzelőanyagok összehasonlítására és a szénülési fok meghatározására használták, de az évek során kibővítették és továbbfejlesztették [87]. Az arányok meghatározásához az elemanalízis során mért értékeket használtam (4. táblázat), az ábrázolásuk pedig az eredeti Van-Krevelen diagram mellett a 13. ábrán szerepel. Ahogyan az ábrán látható, az általam vizsgált olajokat jelölő pontok (13. ábra/b) egymáshoz nagyon közel helyezkednek el, megközelítve a „pirolízis olaj” tartományát a 13. ábra/a részleten. Az általam számított pontokhoz hasonlót az szakirodalomban is tapasztaltak perlittel katalizált gumiamroncs pirolízis során, az ott keletkezett pirolízis olaj $H/C = 1,375$ és $O/C = 0,016$ értékekkel rendelkezett [58]. A bemutatott ábrázolásnak a további kutatások során lehet jelentősége, amikor a folyamatokat, vagy az egyes kísérleti paraméterek változását kell nyomon követni. Ezeket a pontok elmozdulása jól tudja mutatni.



13. ábra: A Van Krevelen-diagramon ábrázolt különféle anyagok [87] (a) és a kísérleteimből származó pirolízis olajok (b)

5.2.3 Pirolízis koks vizsgálat

A pirolízis koksok mért paramétereit az 5. táblázatban mutatom be.

5. táblázat: A pirolíziskoksok mért hamutartalma, elemi összetétele, és számított égéshője

	Hamutartalom [m/m%]	Elemi összetétel [m/m%]					Égéshő [MJ/kg]
		C	H	N	S	O	
G	10,1	74,1	0,9	0,4	1,1	13,3	25,8
GD	33,0	34,7	0,4	0,2	0,1	31,6	9,2
GT	31,5	28,6	0,3	0,3	0,1	39,2	6,1
GA	41,0	28,7	0,6	0,2	0,2	29,2	7,6
GK	37,4	30,5	0,3	0,2	0,1	31,5	7,6
GZ	51,0	19,0	0,8	0,2	0,3	28,6	4,5
GKD	40,0	19,4	1,5	0,1	0,2	38,8	4,3
GKT	50,9	14,7	2,1	0,1	0,2	32,0	4,1
GKA	54,8	23,8	0,4	0,2	0,4	20,5	6,6
GKK	49,8	23,0	2,0	0,1	0,3	24,8	7,7
GKZ	54,67	23,09	0,38	0,17	0,34	21,35	6,2

A 5. táblázat hamutartalom értékeit áttekintve jól látható, hogy a keverékek kokszaik lényegesen nagyobb hamutartalommal rendelkeztek, mint a gumiból visszamaradt koks. A keverékek között is számottevő volt a különbség, a kalcinálás nélküli adalékok is szenvedtek minimális mértékű tömegcsökkentést, így ezen keverékek hamutartalma 31-51 m/m% volt, a kalcinált adalékok alkalmazásával ez 40-55 m/m%-ra nőtt. A különböző hamutartalom értékek is egyértelműen mutatják (főleg a kalcinált anyagok esetén), hogy különböző mértékben, de az adalékok mind hatást gyakoroltak a gumi alapanyagra, reakcióba lépnek egymással.

A keverékek esetén a karbontartalom széles skálán változott, a zeolit (GZ) hozzáadása kevesebb, mint 19 m/m%-os mennyiséget eredményezett, a dolomit alkalmazása (GD) után viszont közel 35 m/m% karbontartalma volt a koksznak. A hidrogén- és nitrogéntartalom jelenléte minimális volt a mintákban, továbbá megállapítható, hogy a gumi pirolízis koks kántartalmához képest a keverékek esetén mért kántartalom lényegesen kisebb volt.

A koksok nagy karbontartalmából adódóan azok hasznosítására szóba jöhet az égetés útján történő hőtermelés (mellyel akár a pirolízis reaktor is fűthető). Ehhez fontos tényező a hamutartalom és elemi összetétel alapján számított égéshő, amely az adalékmentes gumi-koks esetén megfelelően nagy volt (25,8 MJ/kg), viszont a keverékekből származó koks értékei ettől jelentősen elmaradtak (4,1-9,2 MJ/kg). Ennek oka, hogy a reaktorba adagolt keverék fele adalék volt, amely maximum csak pár százalékos tömegcsökkenést szenvedett a pirolízis során (ezt jól mutatja a keverékek nagy hamutartalma is). Ilyen arányú keverékekből kiindulva a koksok paraméterei éppen csak átlépik azt a határt, ami az önálló égethetőségre vonatkozik (maximum 60 m/m% hamutartalom, minimum 4,2 MJ/kg fűtőérték [88]). Emellett újra fel kell hívnom a figyelmet arra, hogy ezen modellkeverékek esetén alkalmazott szemcseméreték és az alapanyag:adalék arány a folyamatok legjobban megfigyelhetősége érdekében lett kiválasztva, nem a későbbi ipari felhasználást helyezi előtérbe, ahhoz ezt mindenképpen optimalizálni szükséges.

5.3 Kénmérleg

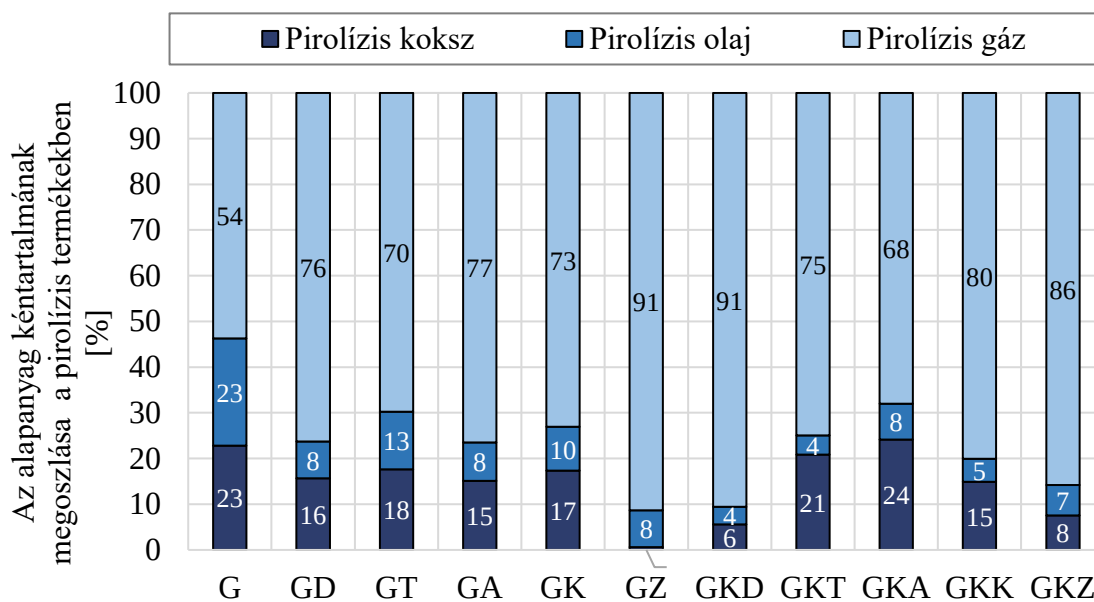
A pirolízis termékek kántartalmát számításos úton határoztam meg az elemanalízis, a hamutartalom és a XRF során kapott értékek alapján.

Mivel az alapanyag és a pirolízis során képződő szilárd és folyékony termékek mennyiségét, illetve azok teljes kántartalmát pontosan lehetett mérni (6. táblázat), kénmérleget készítettem azok alapján. Az eredményeket ábrázolva (14. ábra) megfigyelhető, hogy az adalékanyagok hatására minden esetben nőtt a gázfázisba kerülő kén mennyisége az aprított

gumiabroncs (G) pirolízise során tapasztalt értékhez képest. Ez a növekedés minimum 26% volt (GKA), viszont a gumihoz képest a zeolit (GZ) adagolás hatására 70%-kal nőtt a gáz fázisba kerülő kén mennyisége. Ettől csak kicsivel maradt el a kalcinált dolomitot (GKD) tartalmazó keverék. Ezen keverékek esetén az alapanyag kéntartalmának több, mint 90%-a gázként távozott a pirolízis során. Mivel a kén jelentős része gáz fázisba került, a legtöbb esetben mind a szilárd, mind pedig a folyadék fázisú kén mennyisége csökkent. Ez alól a kalcinált alginitet tartalmazó keverék (GKA) jelentett kivételt, ahol a kén nagyobb mennyisége maradt vissza a koksztban, mint a gumi esetén.

6. táblázat: A pirolízis termékek tulajdonságai

	Pirolízis termékek megoszlása [m/m%]			Hamu tartalom [m/m%]	Elemanalízis során kapott S tartalom [m/m%]		Tömeg csökkenés 500 °C [m/m%]	XRF S tartalom [%]
	Koksz	Olaj	Gáz	Koksz	Koksz			
G	41,5	47,8	10,7	10,1	1,1	G	-60,8	22,4
GD	69,0	26,3	4,7	33,0	0,1	D	<0,1	<0,1
GT	67,6	26,5	5,9	31,5	0,1	T	-0,6	0,3
GA	60,2	31,0	8,8	41,0	0,2	A	-9,4	0,2
GK	67,3	27,2	5,5	37,4	0,1	K	-6,4	<0,1
GZ	66,2	28,2	5,7	51,0	0,3	Z	-2,9	<0,1
GKD	75,2	18,5	6,3	40,0	0,2	KD	<0,1	<0,1
GKT	75,0	17,5	7,5	50,9	0,2	KT	<0,1	<0,1
GKA	71,2	19,8	9,0	54,8	0,4	KK	<0,1	<0,1
GKK	71,8	23,2	5,0	49,8	0,3	KA	<0,1	0,5
GKZ	70,3	25,0	4,7	54,67	0,3	KZ	<0,1	<0,1



14. ábra: A kénmérleg

5.4 Kénformák vizsgálata

A kén mennyiségének vizsgálata mellett nagy jelentősége van az egyes pirolízis termékekben található kén megjelenési formáinak. Ezeket vizsgálva következtetéseket lehet levonni az adalékkal, vagy az adalék egyes összetevőivel kapcsolatban.

A pirolízis olaj szinte teljes mértékben kondenzálódó szénhidrogéneket tartalmazott (94-98%-ban karbont és hidrogént tartalmaztak (4. táblázat), emellett a kén és az oxigén volt meghatározható mennyiségben jelen, viszont a kutatás jelenlegi fázisaiban nem volt kivitelezhető a folyadék molekuláris vizsgálata.

A képződő gáz kénhidrogén- és kéntartalma

Mivel a gáz teljes kéntartalmának mérése nem volt kivitelezhető a képződő kis gázmennyiségek mellett, így a kénmérleg alapján a gáz fázisba kerülő kén mennyiségét számítottam, ez a 7. táblázatban került feltüntetésre. Emellett a táblázat tartalmazza a mért kénhidrogén mennyiségeket is, illetve azt, hogy a gáz fázisba kerülő kén mennyiséghez viszonyítva mekkora mennyiség volt jelen kénhidrogén formában. A szakirodalom a pirolízisgázok összetételének kapcsán elsősorban a kénhidrogént tartja számon [89], [90], [91], viszont egyéb kéntartalmú komponensek megjelenésére is számítani lehet, ilyenek a metilmerkaptán (CH_3SH), karbonil-szulfid (COS), etántiol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$) [8] és kén-dioxid (SO_2) [92], [93]. Ezek esetenként a kénhidrogénnel összemérhető mennyiségben jelenhetnek meg a

gázban [8]. Ahogyan a 7. táblázatban látható, a legnagyobb mennyiségű H_2S az aprított gumiabroncs (G), illetve a tojás héjat (GT) tartalmazó keverékek pirolízise során jelent meg. Minden más kísérlet során ezektől lényegesen kisebb mennyiségek képződtek. A kalcinálás hatására a tojás héj (GKT) és a kagyló héj (GKK) esetén is tovább csökkent a H_2S mennyisége, illetve fontos, hogy nem keletkezett H_2S kimutatási határ (0,1 ppm) felett a kalcinált dolomittal adalékolt gumi apríték (GKD) pirolízise során. A gáz teljes kéntartalmához viszonyítva a kénhidrogén mennyisége a gumi pirolízis (G) során volt a legnagyobb, ez esetben a kén több, mint 80%-a kénhidrogénként volt jelen. Az adalékok hatására ez jelentősen megváltozott, minden esetben 25% alatt maradt a kénhidrogén aránya.

7. táblázat: A keletkező gázok kén és kénhidrogén tartalma

Jelölés	Kén mennyisége a gázban a kénmérleg alapján [g _s /100g _{alapanyag}]	H_2S tartalom [ppm]	A H_2S formában lévő kén mennyisége a gázban [g _s /100g _{alapanyag}]	H_2S formában jelenlévő kén aránya [%]
G	1,43	4 110	1,20	83,40
GD	2,04	2 270	0,22	10,81
GT	1,95	4 300	0,48	24,48
GA	2,18	990	0,18	8,19
GK	1,95	1 940	0,16	8,16
GZ	2,44	510	0,08	3,23
GKD	2,42	<0,1	<0,01	<0,01
GKT	2,00	750	0,07	3,46
GKA	1,81	1 980	0,27	15,02
GKK	2,51	710	0,08	3,33
GKZ	2,29	2 780	0,31	13,67

A visszamaradó szilárd anyag kéntartalma

Mivel az elemanalizátor csak a szerves molekulákhoz kapcsolódott, éghető formában lévő kén mennyiségének meghatározására alkalmas, ezt, és a számított teljes kéntartalommal való összehasonlítását a 8. táblázatban mutatom be.

8. táblázat: A pirolízis kokszok kéntartalma

Jelölés	Elemanalízis során kapott kéntartalom [m/m%]	Teljes kén-tartalom [m/m%]	Éghető formában maradt kén aránya [%]
G	1,14	1,47	77,6
GD	0,08	0,61	13,1
GT	0,07	0,73	9,6
GA	0,21	0,72	29,2
GK	0,14	0,69	20,3
GZ	0,24	0,33	72,7
GKD	0,17	0,20	85,0
GKT	0,17	0,74	23,0
GKA	0,41	0,90	45,6
GKK	0,25	0,65	38,5
GKZ	0,34	0,35	97,1

A keverékekből visszamaradt kokszok teljes kéntartalma (8. táblázat) a gumi pirolízisből maradt kokszhoz viszonyítva annak 10-60%-a volt. Gumi pirolízis során a koksz kéntartalmának közel 80%-a volt éghető formában, ehhez hasonlóan nagy arányt produkált a zeolit (GZ), kalcinált dolomit (GKD) és kalcinált zeolit (GKZ) hozzáadása, de a dolomit (GD) és a tojáshéj (GT) esetén ez 10% környékén mozgott. Ezek alapján feltételezhető, hogy a pirolízis során az alapanyag hőbomlásával egyidőben kialakulnak bizonyos ásványos fázisok, amelyek képesek a kén szilárd formában történő visszatartására. Erre irányuló vizsgálataim eredményeit a 8. táblázat mutatja be, a minták esetén megtalált fázisok gyűjteményét pedig a 2. melléklet tartalmazza.

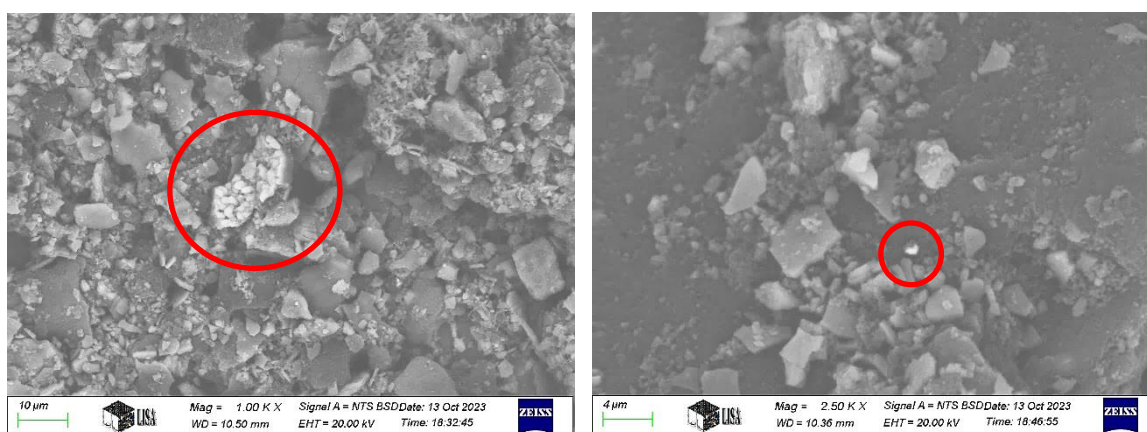
9. táblázat: Az alapanyagok és a keletkezett pirolízis kokszok jellemzése kéntartalom szempontjából

Név	Fázisösszetétel		Név	Fázisösszetétel	
G	-		G	Cink-szulfid	ZnS
D	-		GD	Cink-szulfid	ZnS
KD	-		GKD	Kalcium-szulfid	CaS
T	-		GT	Karfosiderit	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})$
KT	-		GKT	Kalcium-szulfid	CaS
A	-		GA	-	-
KA	Gipsz anhidrit	CaSO ₄	GKA	Cink-szulfid	ZnS
K	-		GK	Cink-szulfát	ZnSO ₄
KK	-		GKK	Kalcium-szulfid	CaS
				Cink-szulfid	ZnS
Z	-		GZ	-	-
KZ	-		GKZ	-	-

Ha megtekintjük a 9. táblázatban feltüntetett kéntartalmú fázisokat, látható, hogy a kiindulási anyagok esetén csak egy esetben (kalcinált alginit) lehetett ilyet találni. Ezzel szemben viszont az alginitet (GA), zeolitot (GZ) és kalcinált zeolitot (GKZ) tartalmazó keverékek pirolízis kokszaik kivételével megjelent néhány kéntartalmú fázis. A gumi (G), a dolomit (GD), a kalcinált kagylóhéj (GKK) és a kalcinált alginit (GKA) esetén a ZnS kialakulása volt megfigyelhető. A cinket alapvetően tartalmazta a gumiabroncs (3. ábra), amely a kén-hidrogénnel (H₂S) az alábbi reakcióegyenlet (11. egyenlet) [94] szerint reagál:



A ZnS kristályok megjelenését a SEM felvételek is igazolták, ahogyan azt a 15. ábrán meg lehet tekinteni.



15.ábra: Az aprított gumiabroncs és kalcinált kagylóhéj pirolízise során keletkezett kokszt 1000-szeres nagyításban (a) keletkezett kokszt 2500-szoros nagyításban (b)

A kalcinált dolomit (GKD), a kalcinált tojás héj (GKT) és a kalcinált kagylóhéj (GKK) esetén CaS fázis alakult ki, amely a szakirodalom alapján [57] a következő reakcióegyenlet (12. egyenlet) szerint képződik:



Ezek mellett a tojás héjat tartalmazó keverék (GT) vizsgálata során Fe₂(SO₄)₂(OH)₅(H₂O), a kagylóhéjjal adagolt alapanyag kokszából (GK) pedig ZnSO₄ fázist lehetett kimutatni. A SEM felvételeken egyedül a ZnS kristályokat lehetett felfedezni elkülönülten, a többi kéntartalmú fázis nagyobb szemcsékben, csak több más elem (C, O, Ca, Al, Fe, Si) jelenléte mellett volt detektálható.

Konklúzió

A személygépjárművek elterjedése indukálta növekvő mennyiségű gumiabroncs hulladék megjelenése magával hozza ezen hulladékok megfelelő kezelésére való törekvéseket is. A gumiabroncsok termokémiai hulladékkezelésének egyik legnagyobb kihívása a gyártásból származó kéntartalom, amely a hőbomlási folyamatok során felszabadul és minden keletkező termékben megjelenik.

A kísérleteim célja a hulladék gumiabroncsok pirolízise során különböző adalékok hatásának vizsgálata volt, ezalatt egyrészt a folyadék fázis mennyiségének növelését és kéntartalmának csökkenését, másrészt pedig a termékekben képződő kénformák vizsgálatát tartottam szem előtt.

Az aprított gumiabroncs alapanyaghoz tízféle adalékot kevertem (tojáshéj, kagylóhéj, dolomit, alginít, zeolit eredeti és kalcinált formában), majd azt 500 °C-on szakaszos üzemben pirolizáltam. Ezzel kapcsolatban néhány fontosabb, számszerűsíthető eredmény változása tekinthető meg a 10. táblázatban.

10. táblázat. A kísérleteim néhány fontosabb eredménye

Paraméterek		G	GD	GT	GA	GK	GZ	GKD	GKT	GKA	GKK	GKZ
Anyag-mérleg	Koksz	41,5%	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↓
	Olaj	47,8%	↑	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↑	↑
	Gáz	10,7%	↓	↑	↑	↓	↓	↑	↑	↑	↓	↓
Gáz	Mennyiség	58,2 l/kg gumi	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↓
	Égéshő	47,95 MJ/m ³	↑	↑	↓	↓	↓	↑	↑	↓	↑	↓
	H ₂ S	4110 ppm	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	NH ₃	221 ppm	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	Égetés utáni CO ₂ mennyiség	1,52 m ³ /m ³	↑	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↓
Olaj	C+H	97,1 m/m%	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	S	1,3 m/m%	↓	-	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Koksz	Teljes S éghető formában	77,6%	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↓	↓	↑
Kén-mérleg	S gázban	54%	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	S olajban	23%	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	S szilárdban	23%	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↓

Ahogy a táblázatban is látszik, az alkalmazott adalékok változatos hatásokat fejtettek ki. A kalcinált dolomit, kalcinált tojáshéj és kalcinált alginít kivételével növelték a képződő folyadék fázis mennyiségét, nőtt a legértékesebb termék aránya.

A pirolízis gázt vizsgálva megállapítható, hogy a képződő mennyiséget a zeolit és a kalcinált dolomit növelte, a gázösszetételekből adódóan pedig inkább az energetikai hasznosítás lehet a megoldás, mint a vegyipari alapanyag gyártás. Ezt az is jól mutatja, hogy az alginít adagolásával a földgáz égéshőjével megegyező, a többi esetben azt meghaladó égéshő értékeket számítottam. A gáz kénhidrogén tartalma a tojáshéj adagolását kivéve csökkent, ammónia tartalma viszont minden keverék esetén nőtt. A gázt elégetve, számításaim alapján az eredeti és kalcinált állapotú alginít és zeolit kisebb CO₂ kibocsátást eredményez, ami idővel szempont lehet egy technológia üzemeltetése során.

A pirolízis olajat tekintve a C és H atomok mennyisége minden esetben kisebb volt 1-2%-kal a gumi pirolízisből származó olajhoz képest, viszont jelentős eredménynek tekinthető, hogy a kéntartalom minden esetben csökkent, a kalcinált dolomit és kalcinált tojáshéj esetén több, mint 50%-kal.

A kokszt vizsgálatával megállapítottam, hogy a szilárd formában maradó kén éghető aránya a kalcinált dolomit és kalcinált zeolit adagolásával nőtt, a többi esetben a kén jelentős része nem éghető formába került. Ezt bizonyították a koksztban megjelenő új, kéntartalmú kristályos fázisok (CaS, ZnS, ZnSO₄, Fe₂(SO₄)₂(OH)₅(H₂O)).

A kénmérleg alapján elmondható, hogy az adalékok minden esetben azt eredményezték, hogy a gáz fázisba kerülő kén mennyisége megnőtt, a kalcinált alginít esetén pedig a szilárd formában maradó kén aránya is növekedett. Ezekre a katalitikus és kén visszatartó hatásokra lehet visszavezetni az olaj kéntartalmának csökkenését.

A bemutatott kutatást alapul véve több irányba is el lehet indulni, az eredmények finomítása, a technológia optimalizálása érdekében. Ezen irányok között a fontosabbak a következők:

- Szükséges optimalizálni az adalékanyag mennyiségét, ugyanis az 1:1 arány feltételezhetően nem tartható ipari körülmények között pl. energetikai megfontolásból.
- Szükséges optimalizálni a reaktor hőmérsékletét. A hőmérséklet növelésével pirolízis során csökken a folyadék termék mennyisége, annak hőbomlásából adódóan pedig nő a gáz mennyiség. Ugyanakkor nagyobb hőmérsékleten a katalitikus hatások jobban tudnak érvényesülni, így akár fokozhatóak lehetnek az általam elért pozitív eredmények.

-
- A karbonsemlegesség elérése érdekében egyre jobban számítani fog a technológiák üzemeltetése során azok karbon lábnyoma. A 2. mellékletben feltüntetett fázisokat átnézve elsősorban a kalcinált anyagok esetén látható, hogy a pirolízis során karbonát formájában szén-dioxid kötődött meg. Ennek mélyebb vizsgálata szintén egy új kutatási területet nyithat meg.
 - Jelentősége lehet továbbá annak, hogy az adalékok a szemcsék érintkezésekor fejtik-e ki a hatásukat, vagy szilárd-gáz fázisú reakciókról van szó. Emiatt érdemes lehet a bemutatott adalékokat külön reaktorban elhelyezve katalizátorként történő alkalmazásukat is vizsgálni. Itt szintén nagy jelentősége lehet a hőmérsékletnek és a tartózkodási időnek.
 - Ezeken túl egyéb adalékok felhasználása is előnyös lehet az egyestermékek kéntartalmának csökkentésére. A bemutatott természetes eredetű adalékokon túl a kis kéntartalmú hulladékok reaktorba adagolása csökkenteni tudja a folyadék induló kéntartalmát, így a jelenleg vizsgált adalékok alkalmazásával jobban megközelíthető az ipari felhasználáshoz elvárt kéntartalom.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik munkájukkal és értékes tanácsaikkal hozzájárultak kutatásom és értekezésem elkészültéhez.

Első sorban köszönettel tartozom a konzulensemnek Dr. Nagy Gábornak, aki időtől és helytől függetlenül számtalan szakmai útmutatásával és tanácsaival segítette tudományos diákköri dolgozatom elkészítését. Köszönettel tartozom továbbá Nagy Gáborné Ambrus Máriának, aki bár a háttérből, de hozzájárult tudományos fejlődésemhez.

A vizsgálataim kivitelezésében segítséget nyújtott Mesterné Dr. Kurovics Emese tudományos munkatárs, Tasnádi Ildikó technikus, laboráns, Koós Tamás László tanszéki mérnök, Dr. Kocserha István egyetemi docens, Dr. Török Béla egyetemi docens, Hegedűs Balázs Phd hallgató, Kovács Árpád mérnöktanár, Almási Péter tanszéki mérnök. Nélkülözhetetlen segítségüket ezúton is köszönöm.

Köszönöm továbbá az Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézet minden kollégájának, hogy bizalommal fordulhattam hozzájuk bármilyen megoldandó problémával kapcsolatban.

„A KULTURÁLIS ÉS INNOVÁCIÓS MINISZTERIUM ÚNKP-23-2 KÓDSZÁMÚ ÚJ NEMZETI KIVÁLÓSÁG PROGRAMJÁNAK A NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI ÉS INNOVÁCIÓS ALAPBÓL FINANSZÍROZOTT SZAKMAI TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT.”



Irodalomjegyzék

- [1] Dr. Bartha Z., *Gumiipari kézikönyv I-II. kötet*, Taurus-OMIKK., köt. I-II. Budapest, 1988.
Elérés: 2023. július 12. [Online]. Elérhető: <https://www.regikonyvek.hu/kiadas/gumiipari-kezikonyv-i-ii-kotet-1988-taurus-omikk>
- [2] „Composition of rubber particles of *Hevea brasiliensis*, *Parthenium argentatum*, *Ficus elastica*, and *Euphorbia lactiflua* indicates unconventional surface structure”, *Plant Physiol. Biochem. Paris*, sz. Paris, o. 881–889, jan. 1997.
- [3] G. Blengini és mtsai., *Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020) Final Report*. 2020. doi: 10.2873/11619.
- [4] „Natural rubber global production 2020”, Statista. Elérés: 2023. július 13. [Online]. Elérhető: <https://www.statista.com/statistics/275387/global-natural-rubber-production/>
- [5] „Rubber from dandelions - Fraunhofer IME”, Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME. Elérés: 2023. július 12. [Online]. Elérhető: <https://www.ime.fraunhofer.de/en/press/rubber-from-dandelions.html>
- [6] R. Fischer, C. S. Gronover, és D. Prüfer, „Naturkautschuk aus Russischem Löwenzahn”, in *Ressourceneffizienz: Schlüsseltechnologien für Wirtschaft und Gesellschaft*, R. Neugebauer, Szerk., Berlin, Heidelberg: Springer, 2017, o. 323–331. doi: 10.1007/978-3-662-52889-1_16.
- [7] M. S. Senin, S. Shahidan, A. S. Leman, és N. I. R. R. Hannan, „Analysis of Physical Properties and Mineralogical of Pyrolysis Tires Rubber Ash Compared Natural Sand in Concrete material”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, köt. 160, sz. 1, o. 012053, 2016, doi: 10.1088/1757-899X/160/1/012053.
- [8] D. Czajczyńska, K. Czajka, R. Krzyżyńska, és H. Jouhara, „Waste tyre pyrolysis – Impact of the process and its products on the environment”, *Therm. Sci. Eng. Prog.*, köt. 20, o. 100690, dec. 2020, doi: 10.1016/j.tsep.2020.100690.
- [9] B. E. Rogachuk és J. A. Okolie, „Waste tires based biorefinery for biofuels and value-added materials production”, *Chem. Eng. J. Adv.*, köt. 14, o. 100476, máj. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.100476.
- [10] „In Europe 95% of all End of Life Tyres were collected and treated in 2019”. Elérés: 2023. július 13. [Online]. Elérhető: https://www.etrma.org/wp-content/uploads/2021/05/20210520_ETRMA_PRESS-RELEASE_ELT-2019.pdf
- [11] F. Valentini és A. Pegoretti, „End-of-life options of tyres. A review”, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, köt. 5, sz. 4, o. 203–213, okt. 2022, doi: 10.1016/j.aiepr.2022.08.006.

-
- [12] „european tyre & rubber industry statistics 2021”. Elérés: 2023. július 13. [Online]. Elérhető: <https://www.etrma.org/wp-content/uploads/2021/12/20211215-Statistics-booklet-2021VF.pdf>
- [13] F. Pacheco-Torgal, Y. Ding, és S. Jalali, „Properties and durability of concrete containing polymeric wastes (tyre rubber and polyethylene terephthalate bottles): An overview”, *Constr. Build. Mater.*, köt. 30, o. 714–724, máj. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.11.047.
- [14] World Business Council for Sustainable Development, „Global ELT Management – A global state of knowledge on regulation, management systems, impacts of recovery and technologies”. 2019. Elérés: 2023. július 17. [Online]. Elérhető: <https://www.wbcsd.org/Sector-Projects/Tire-Industry-Project/End-of-Life-Tires-ELTs>
- [15] „EUR-Lex - 31999L0031 - EN - EUR-Lex”. Elérés: 2023. július 17. [Online]. Elérhető: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1999/31/oj/eng>
- [16] „EUR-Lex - 32008L0098 - EN - EUR-Lex”. Elérés: 2023. július 17. [Online]. Elérhető: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj/eng>
- [17] S.-Y. Leong, S.-Y. Lee, T.-Y. Koh, és D. T.-C. Ang, „4R of rubber waste management: current and outlook”, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, köt. 25, sz. 1, o. 37–51, jan. 2023, doi: 10.1007/s10163-022-01554-y.
- [18] OECD, *Extended Producer Responsibility: Updated Guidance for Efficient Waste Management*. Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development, 2016. Elérés: 2023. július 17. [Online]. Elérhető: https://www.oecd-ilibrary.org/environment/extended-producer-responsibility_9789264256385-en
- [19] P. Perge és N. Boros, „Gumiabroncs hulladék újrahasznosítás lehetőségei”, 2012, Elérés: 2023. július 19. [Online]. Elérhető: <http://hdl.handle.net/2437/214552>
- [20] „Hírek, aktualitások - Hulladék Online”. Elérés: 2023. július 19. [Online]. Elérhető: <https://hulladekonline.hu/>
- [21] G. Ferrer, „The economics of tire remanufacturing”, *Resour. Conserv. Recycl.*, köt. 19, sz. 4, o. 221–255, ápr. 1997, doi: 10.1016/S0921-3449(96)01181-0.
- [22] M. Sienkiewicz, J. Kucinska-Lipka, H. Janik, és A. Balas, „Progress in used tyres management in the European Union: A review”, *Waste Manag.*, köt. 32, sz. 10, o. 1742–1751, okt. 2012, doi: 10.1016/j.wasman.2012.05.010.
- [23] J. Gaidhane, I. Ullah, és A. Khalatkar, „Tyre remanufacturing: A brief review”, *Mater. Today Proc.*, köt. 60, o. 2257–2261, jan. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.04.142.

-
- [24] L. Liu, G. Cai, J. Zhang, X. Liu, és K. Liu, „Evaluation of engineering properties and environmental effect of recycled waste tire-sand/soil in geotechnical engineering: A compressive review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, köt. 126, o. 109831, júl. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.109831.
- [25] E. Morales, A. Filiatrault, és A. Aref, „Seismic floor isolation using recycled tires for essential buildings in developing countries”, *Bull. Earthq. Eng.*, köt. 16, sz. 12, o. 6299–6333, dec. 2018, doi: 10.1007/s10518-018-0416-7.
- [26] Tafreshi S. N. M., Mehrjardi G. T., és Dawson A. R., „Buried Pipes in Rubber-Soil Backfilled Trenches under Cyclic Loading”, *J. Geotech. Geoenvironmental Eng.*, köt. 138, sz. 11, o. 1346–1356, nov. 2012, doi: 10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0000710.
- [27] L. Liu, G. Cai, és S. Liu, „Compression properties and micro-mechanisms of rubber-sand particle mixtures considering grain breakage”, *Constr. Build. Mater.*, köt. 187, o. 1061–1072, okt. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.051.
- [28] M. Llompart, L. Sanchez-Prado, J. Pablo Lamas, C. Garcia-Jares, E. Roca, és T. Dagnac, „Hazardous organic chemicals in rubber recycled tire playgrounds and pavers”, *Chemosphere*, köt. 90, sz. 2, o. 423–431, jan. 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.07.053.
- [29] D. A. Birkholz, K. L. Belton, és T. L. Guidotti, „Toxicological evaluation for the hazard assessment of tire crumb for use in public playgrounds”, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 1995, köt. 53, sz. 7, o. 903–907, júl. 2003, doi: 10.1080/10473289.2003.10466221.
- [30] M. E. Anderson, K. H. Kirkland, T. L. Guidotti, és C. Rose, „A case study of tire crumb use on playgrounds: risk analysis and communication when major clinical knowledge gaps exist”, *Environ. Health Perspect.*, köt. 114, sz. 1, o. 1–3, 2006, doi: 10.1289/ehp.7629.
- [31] J. Zhang, I.-K. Han, L. Zhang, és W. Crain, „Hazardous chemicals in synthetic turf materials and their bioaccessibility in digestive fluids”, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, köt. 18, o. 600–7, szept. 2008, doi: 10.1038/jes.2008.55.
- [32] C. Halsband, L. Sørensen, A. M. Booth, és D. Herzke, „Car Tire Crumb Rubber: Does Leaching Produce a Toxic Chemical Cocktail in Coastal Marine Systems?”, *Front. Environ. Sci.*, köt. 8, 2020, Elérés: 2023. augusztus 21. [Online]. Elérhető: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvs.2020.00125>
- [33] E. Smolders és F. Degryse, „Fate and Effect of Zinc from Tire Debris in Soil”, *Environ. Sci. Technol.*, köt. 36, sz. 17, o. 3706–3710, szept. 2002, doi: 10.1021/es025567p.

-
- [34] „EUR-Lex - 32000L0076 - EN”, Official Journal L 332 , 28/12/2000 P. 0091 - 0111; Elérés: 2023. augusztus 7. [Online]. Elérhető: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX%3A32000L0076>
- [35] Ba. Dr Csőke, „Hulladékgazdálkodás”, Pannon Egyetem – Környezetmérnöki Intézet.
- [36] P. A. Calabrese és D. Bai, „Engineered fuel feed stock useful for displacement of coal in coal firing plants”, US8828105B2, 2014. szeptember 9. Elérés: 2023. július 20. [Online]. Elérhető: <https://patents.google.com/patent/US8828105/en>
- [37] N. Dũng, R. Klaewkla, S. Wongkasemjit (Dhumrongvaraporn), és S. Jitkarnka, „Light olefins and light oil production from catalytic pyrolysis of waste tire”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, köt. 86, o. 281–286, nov. 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2009.07.006.
- [38] C. Witpathomwong, R. Longloilert, S. Wongkasemjit, és S. Jitkarnka, „Improving Light Olefins and Light Oil Production Using Ru/MCM-48 in Catalytic Pyrolysis of Waste Tire”, *Energy Procedia*, köt. 9, o. 245–251, jan. 2011, doi: 10.1016/j.egypro.2011.09.026.
- [39] D. Czajczyńska, R. Krzyżyńska, H. Jouhara, és N. Spencer, „Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review”, *Energy*, köt. 134, o. 1121–1131, szept. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.05.042.
- [40] C. Berrueco, E. Esperanza, F. J. Mastral, J. Ceamanos, és P. García-Bacaicoa, „Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, köt. 74, sz. 1, o. 245–253, aug. 2005, doi: 10.1016/j.jaap.2004.10.007.
- [41] S. Frigo, M. Seggiani, M. Puccini, és S. Vitolo, „Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a Diesel engine”, *Fuel*, köt. 116, o. 399–408, jan. 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.08.044.
- [42] A. B. Tabinda, F. Arshed, A. Yasar, M. Afzaal, és A. Iqbal, „Comparative analysis of desulphurization methods of tyre pyrolysis oil (TPO)”, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, köt. 16, sz. 8, o. 4013–4018, aug. 2019, doi: 10.1007/s13762-018-1898-1.
- [43] M. A. Martín-Lara, A. Piñar, A. Ligeró, G. Blázquez, és M. Calero, „Characterization and Use of Char Produced from Pyrolysis of Post-Consumer Mixed Plastic Waste”, *Water*, köt. 13, sz. 9, Art. sz. 9, jan. 2021, doi: 10.3390/w13091188.
- [44] R. Palos és mtsai., „Detailed nature of tire pyrolysis oil blended with light cycle oil and its hydroprocessed products using a NiW/HY catalyst”, *Waste Manag.*, köt. 128, o. 36–44, jún. 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2021.04.041.
- [45] D. Irmak Aslan, P. Parthasarathy, J. L. Goldfarb, és S. Ceylan, „Pyrolysis reaction models of waste tires: Application of Master-Plots method for energy conversion via

-
- devolatilization”, *Waste Manag.*, köt. 68, o. 405–411, okt. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.06.006.
- [46] A. Hooshmand Ahoor és N. Zandi-Atashbar, „Fuel production based on catalytic pyrolysis of waste tires as an optimized model”, *Energy Convers. Manag.*, köt. 87, o. 653–669, nov. 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.07.033.
- [47] A. Ayanoğlu és R. Yumrutaş, „Production of gasoline and diesel like fuels from waste tire oil by using catalytic pyrolysis”, *Energy*, köt. 103, o. 456–468, máj. 2016, doi: 10.1016/j.energy.2016.02.155.
- [48] K.-Y. Cheung, K.-L. Lee, K.-L. Lam, C.-W. Lee, és C.-W. Hui, „Integrated kinetics and heat flow modelling to optimise waste tyre pyrolysis at different heating rates”, *Fuel Process. Technol.*, köt. 92, sz. 5, o. 856–863, máj. 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.11.028.
- [49] A. Heidari és H. Younesi, „Synthesis, characterization and life cycle assessment of carbon nanospheres from waste tires pyrolysis over ferrocene catalyst”, *J. Environ. Chem. Eng.*, köt. 8, sz. 2, o. 103669, ápr. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103669.
- [50] K. Jadav, S. Pandian, A. Sircar, és D. Subramanian, „Investigation of nano catalyst to enhance fuel quality in waste tyre pyrolysis”, *Energy Sources Part Recovery Util. Environ. Eff.*, köt. 44, sz. 1, o. 1468–1477, márc. 2022, doi: 10.1080/15567036.2019.1645245.
- [51] X. Zhang, J. Tang, J. Chen, és Z. Song, „Migration and transformation of sulfur and zinc during high-temperature flue gas pyrolysis of waste tires”, *J. Clean. Prod.*, köt. 410, o. 137238, júl. 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.137238.
- [52] G.-G. Choi, S.-J. Oh, és J.-S. Kim, „Scrap tire pyrolysis using a new type two-stage pyrolyzer: Effects of dolomite and olivine on producing a low-sulfur pyrolysis oil”, *Energy*, köt. 114, o. 457–464, nov. 2016, doi: 10.1016/j.energy.2016.08.020.
- [53] H. Hu és mtsai., „The fate of sulfur during rapid pyrolysis of scrap tires”, *Chemosphere*, köt. 97, o. 102–107, febr. 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.037.
- [54] „Circular Economy”, ETRMA. Elérés: 2023. augusztus 18. [Online]. Elérhető: <https://www.etrma.org/key-topics/circular-economy/>
- [55] M. Heydari, M. Rahman, és R. Gupta, „Kinetic Study and Thermal Decomposition Behavior of Lignite Coal”, *Int. J. Chem. Eng.*, köt. 2015, o. e481739, ápr. 2015, doi: 10.1155/2015/481739.

-
- [56] C. İlkılıç és H. Aydın, „Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine”, *Fuel Process. Technol.*, köt. 92, sz. 5, o. 1129–1135, máj. 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.01.009.
- [57] D. Y. C. Leung, X. L. Yin, Z. L. Zhao, B. Y. Xu, és Y. Chen, „Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product”, *Fuel Process. Technol.*, köt. 79, sz. 2, o. 141–155, okt. 2002, doi: 10.1016/S0378-3820(02)00109-1.
- [58] Y. Kar, „Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite”, *Waste Manag.*, köt. 31, sz. 8, o. 1772–1782, aug. 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2011.04.005.
- [59] A. Ahmed, S. R. Khan, és M. Zeeshan, „Application of low-cost natural zeolite catalyst to enhance monoaromatics yield in co-pyrolysis of wheat straw and waste tire”, *J. Energy Inst.*, köt. 105, o. 367–375, dec. 2022, doi: 10.1016/j.joei.2022.10.014.
- [60] J. Wang és mtsai., „Catalytic degradation of waste rubbers and plastics over zeolites to produce aromatic hydrocarbons”, *J. Clean. Prod.*, köt. 309, o. 127469, aug. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.127469.
- [61] I. Gusain, S. Sharma, S. Debarma, A. Kumar Sharma, N. Mishra, és P. Prakashrao Dahale, „Study of concrete mix by adding Dolomite in conventional concrete as partial replacement with cement”, *Mater. Today Proc.*, köt. 73, o. 163–166, jan. 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2022.09.583.
- [62] A. Nowak és mtsai., „Effect of Dolomite Addition on the Structure and Properties of Multicomponent Amphibolite Glasses”, *Materials*, köt. 15, sz. 14, o. 4870, júl. 2022, doi: 10.3390/ma15144870.
- [63] H. Wu, J. Hu, M. Shaaban, P. Xu, J. Zhao, és R. Hu, „The effect of dolomite amendment on soil organic carbon mineralization is determined by the dolomite size”, *Ecol. Process.*, köt. 10, sz. 1, o. 8, jan. 2021, doi: 10.1186/s13717-020-00278-x.
- [64] S. Hippmann, S. S. Ahmed, P. Fröhlich, és M. Bertau, „Demulsification of water/crude oil emulsion using natural rock Alginite”, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, köt. 553, o. 71–79, szept. 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.031.
- [65] S. S. Ahmed, S. Hippmann, Q. I. Roode-Gutzmer, P. Fröhlich, és M. Bertau, „Alginite rock as effective demulsifier to separate water from various crude oil emulsions”, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, köt. 611, o. 125830, febr. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125830.

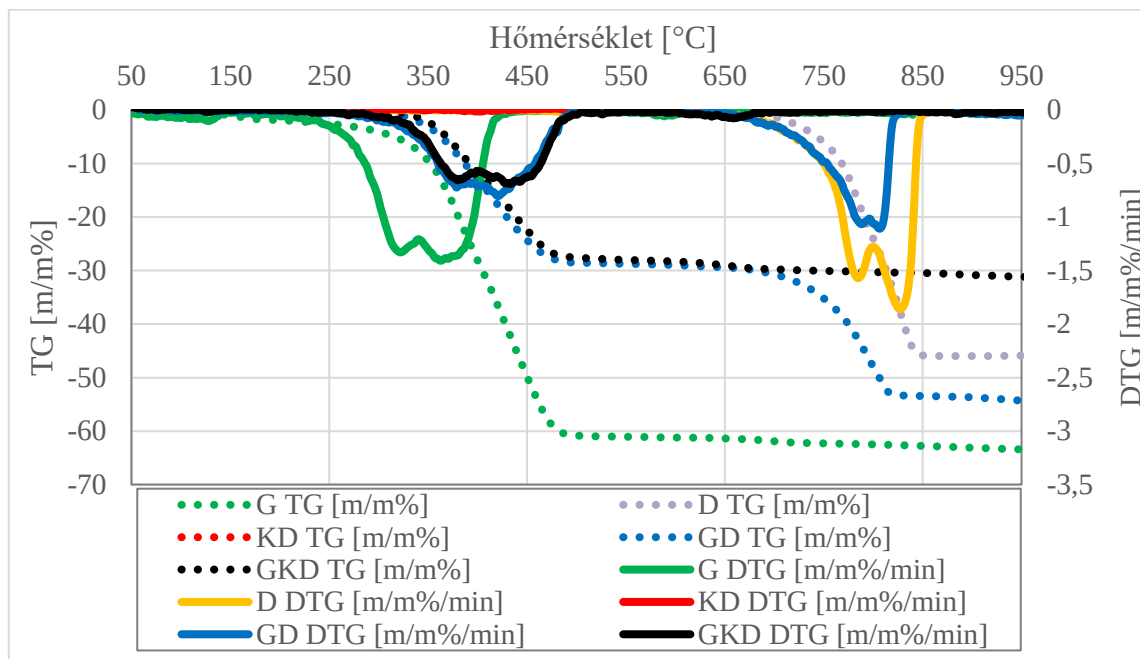
-
- [66] M. Lee, W.-S. Tsai, és S.-T. Chen, „Reusing shell waste as a soil conditioner alternative? A comparative study of eggshell and oyster shell using a life cycle assessment approach”, *J. Clean. Prod.*, köt. 265, o. 121845, aug. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121845.
- [67] E. Ferraz, J. Gamelas, J. Coroado, C. Monteiro, és F. Rocha, „Eggshell waste to produce building lime: calcium oxide reactivity, industrial, environmental and economic implications”, *Mater. Struct.*, köt. 51, okt. 2018, doi: 10.1617/s11527-018-1243-7.
- [68] S. Das Lala, P. Deb, E. Barua, Ashish. B. Deoghare, és S. Chatterjee, „Characterization of hydroxyapatite derived from eggshells for medical implants”, *Mater. Today Proc.*, köt. 15, o. 323–327, jan. 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.05.012.
- [69] M. Lubis, M. H. S. Ginting, N. Dalimunthe, D. Hasibuan, és S. Sastrodihardjo, „The Influence of Chicken Egg Shell as Fillers on Biocomposite Acrylic Resin for Denture Based”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, köt. 180, o. 012008, márc. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/180/1/012008.
- [70] „EUR-Lex - 32009R1069 - EN - EUR-Lex”. Elérés: 2023. augusztus 7. [Online]. Elérhető: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2009/1069/oj>
- [71] A. Krutof, H. Bamdad, K. A. Hawboldt, és S. MacQuarrie, „Co-pyrolysis of softwood with waste mussel shells: Biochar analysis”, *Fuel*, köt. 282, o. 118792, dec. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118792.
- [72] A. Krutof és K. A. Hawboldt, „Co-pyrolysis of softwood with waste mussel shells: Liquid analysis”, *Fuel*, köt. 254, o. 115584, okt. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.05.167.
- [73] A. Alkhlel és H. de Lasa, „Catalytic Cracking of Hydrocarbons in a CREC Riser Simulator Using a Y-Zeolite-Based Catalyst: Assessing the Catalyst/Oil Ratio Effect”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, köt. 57, sz. 41, o. 13627–13638, okt. 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b02427.
- [74] J. Wen, H. Dong, és G. Zeng, „Application of zeolite in removing salinity/sodicity from wastewater: A review of mechanisms, challenges and opportunities”, *J. Clean. Prod.*, köt. 197, o. 1435–1446, okt. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.06.270.
- [75] A. Poursaeidesfahani és mtsai., „Prediction of adsorption isotherms from breakthrough curves”, *Microporous Mesoporous Mater.*, köt. 277, o. 237–244, márc. 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2018.10.037.
- [76] S. A. A. Nakhli, M. Delkash, B. E. Bakhshayesh, és H. Kazemian, „Application of Zeolites for Sustainable Agriculture: a Review on Water and Nutrient Retention”, *Water. Air. Soil Pollut.*, köt. 228, sz. 12, o. 464, nov. 2017, doi: 10.1007/s11270-017-3649-1.

-
- [77] S. Montalvo és mtsai., „Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review”, *Appl. Clay Sci.*, köt. 58, o. 125–133, ápr. 2012, doi: 10.1016/j.clay.2012.01.013.
- [78] C. Li, M. Moliner, és A. Corma, „Building Zeolites from Precrystallized Units: Nanoscale Architecture”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, köt. 57, sz. 47, o. 15330–15353, 2018, doi: 10.1002/anie.201711422.
- [79] „Zeolit és magnéziummal ioncserélt zeolit in vitro összehasonlító vizsgálata | Fogorvosi Szemle”, nov. 2021, Elérés: 2023. augusztus 8. [Online]. Elérhető: <https://ojs3.mtak.hu/index.php/fogorv-szemle/article/view/7205>
- [80] „The Engineering ToolBox”. Elérés: 2023. november 13. [Online]. Elérhető: <https://www.engineeringtoolbox.com/>
- [81] A. Bíró, *Tüzeléstan*, Miskolci Egyetem. Miskolc, 1997.
- [82] David M. Mason, Kiran N. Gandhi, „Formulas for calculating the calorific value of coal and coal chars: Development, tests, and uses”, *Fuel Process. Technol.*, köt. 7, sz. 1, o. 11–22, jan. 1983, doi: 10.1016/0378-3820(83)90022-X.
- [83] P. A. Calabrese és D. Bai, „Engineered fuel feed stock useful for displacement of coal in coal firing plants”, US8828105B2, 2014. szeptember 9. Elérés: 2023. május 22. [Online]. Elérhető: <https://patents.google.com/patent/US8828105/en>
- [84] „Calorific Value of Natural Gas (MJ/m³ and BTU/SCF)”. Elérés: 2023. május 22. [Online]. Elérhető: <https://group.met.com/en/media/energy-insight/calorific-value-of-natural-gas>
- [85] N. Abdoulmoumine, S. Adhikari, A. Kulkarni, és S. Chattanathan, „A review on biomass gasification syngas cleanup”, *Appl. Energy*, köt. 155, o. 294–307, okt. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.05.095.
- [86] „Tyre Recycling Pyrolysis for producing oil with less than 0.2% sulphur content, low cost sulphur impregnated carbon for reducing mercury air emissions, with simultaneous elemental | SULFREE Project | Fact Sheet | FP7”, CORDIS | European Commission. Elérés: 2023. november 15. [Online]. Elérhető: <https://cordis.europa.eu/project/id/605246>
- [87] D. A. Wood, „19 - Biodiesel from microalgae”, in *3rd Generation Biofuels*, E. Jacob-Lopes, L. Q. Zepka, I. A. Severo, és M. M. Maroneze, Szerk., in Woodhead Publishing Series in Energy. , Woodhead Publishing, 2022, o. 417–438. doi: 10.1016/B978-0-323-90971-6.00039-5.

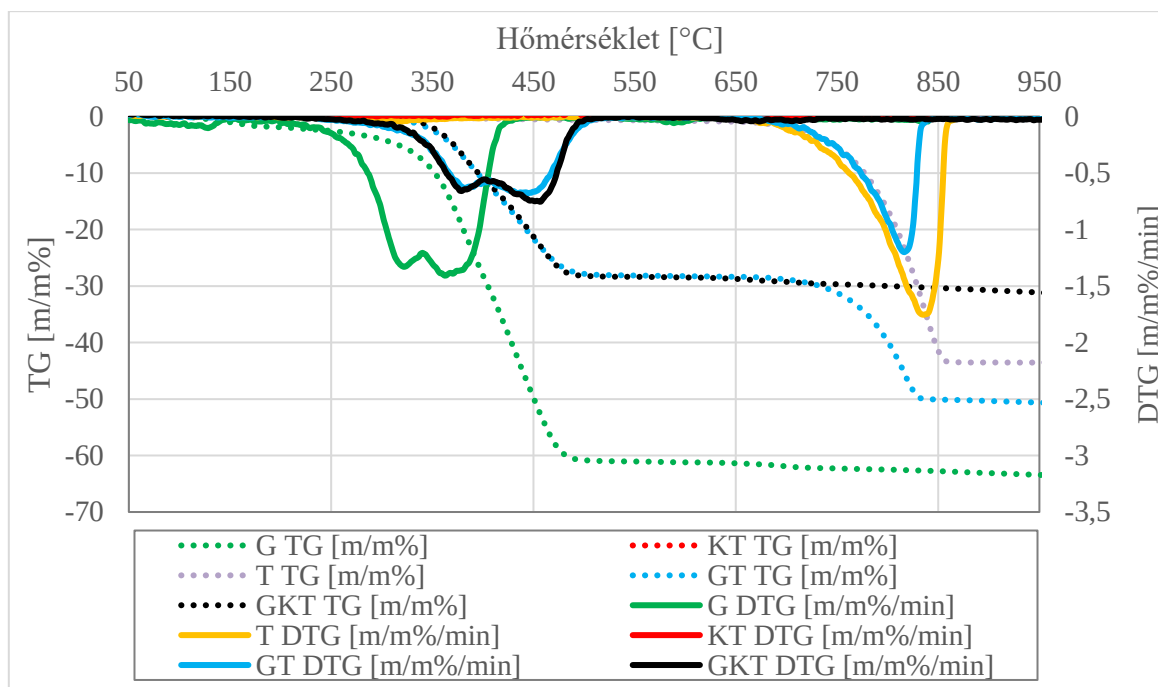
-
- [88] Olessák Dénes, Szabó László:, *Energia hulladékból*, Műszaki könyvkiadó. Budapest, 1984.
- [89] E. Aylón és mtsai., „Emissions from the combustion of gas-phase products at tyre pyrolysis”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, köt. 79, sz. 1, o. 210–214, máj. 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.10.009.
- [90] S. Ucar, S. Karagoz, A. R. Ozkan, és J. Yanik, „Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis”, *Fuel*, köt. 84, sz. 14, o. 1884–1892, okt. 2005, doi: 10.1016/j.fuel.2005.04.002.
- [91] D. Czajczyńska, R. Krzyżyńska, és H. Jouhara, „Hydrogen sulfide removal from waste tyre pyrolysis gas by inorganics”, *Int. J. Hydrog. Energy*, ápr. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.082.
- [92] C. E. Tóth, „Gumiabroncs hulladékok termikus hasznosításának vizsgálata”, Miskolci Egyetem, Műszaki Anyagtudományi Kar, 2021. Elérés: 2023. október 5. [Online]. Elérhető: <http://midra.unimiskolc.hu/jadox/portal/displayImage.psml?offset=1&docID=38949&secID=36277&libraryId=-1&limit=10&pageSet=newLine&resultType=0&schemaId=null&action=browse&site=search&type=advanced&orderBy=0>
- [93] H. Hu és mtsai., „The fate of sulfur during rapid pyrolysis of scrap tires”, *Chemosphere*, köt. 97, o. 102–107, febr. 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.037.
- [94] „ZnO + H₂S → H₂O + ZnS - Balanced equation | Chemical Equations online!” Elérés: 2023. november 15. [Online]. Elérhető: <https://chemequations.com/en/?s=ZnO+%2B+H2S+%3D+H2O+%2B+ZnS>

Mellékletek

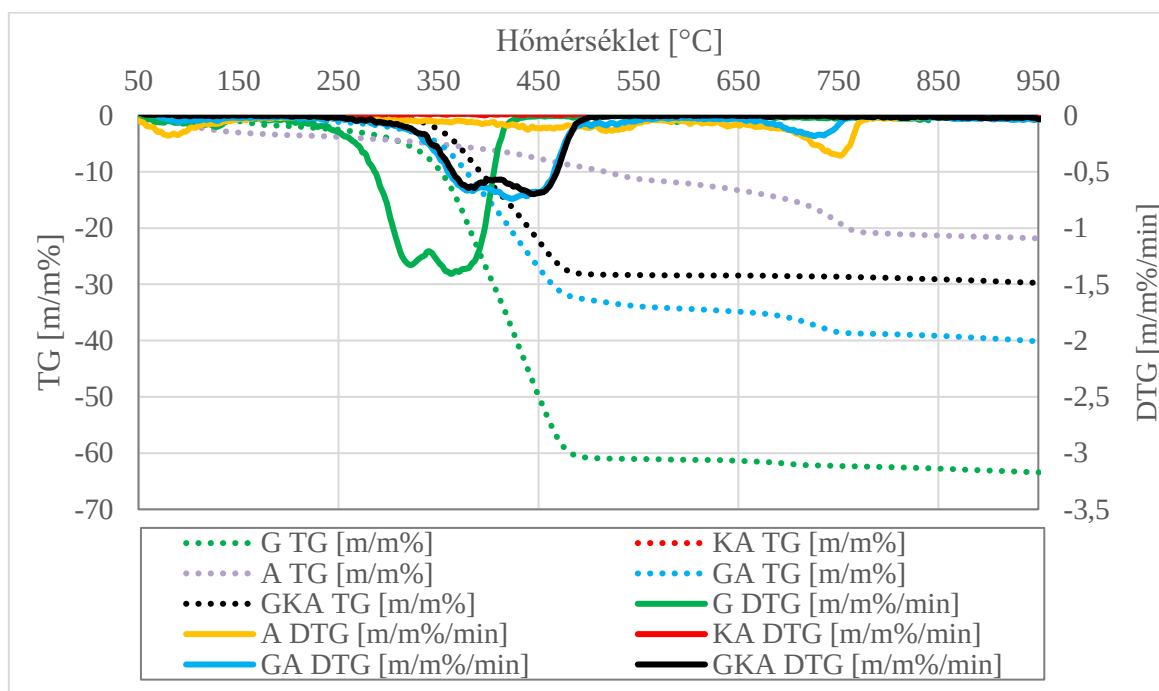
1. melléklet:



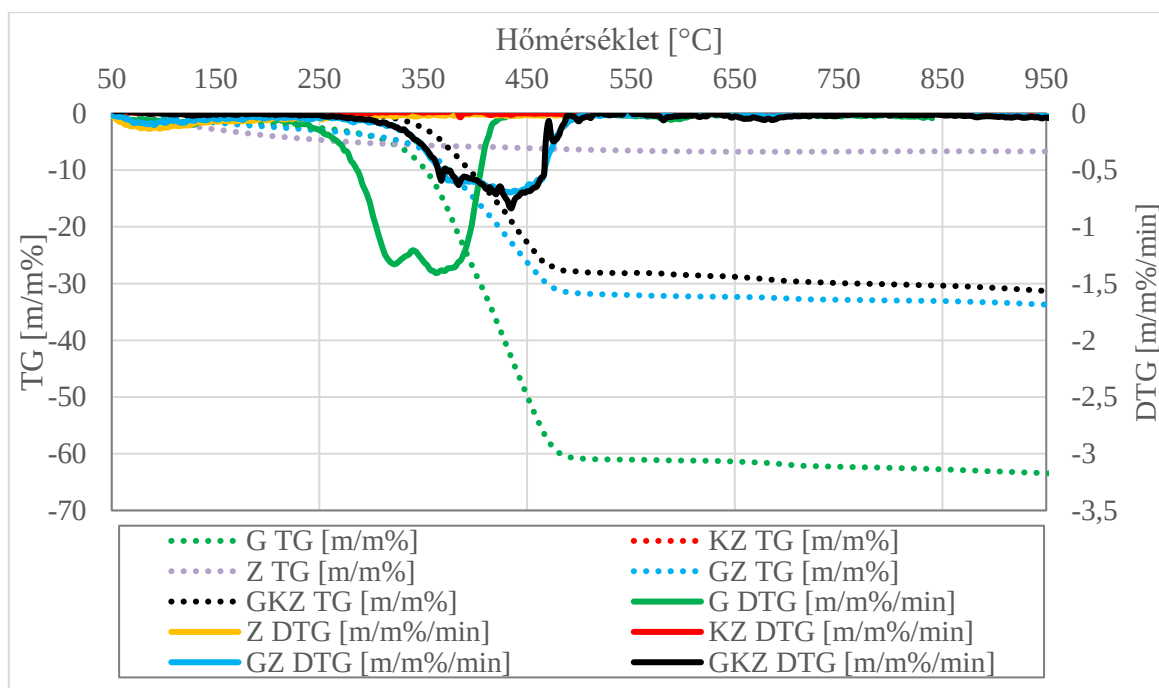
Az aprított gumiabroncs, a dolomit, a kalcinált dolomit, illetve ezek keverékének derivatogrammjai



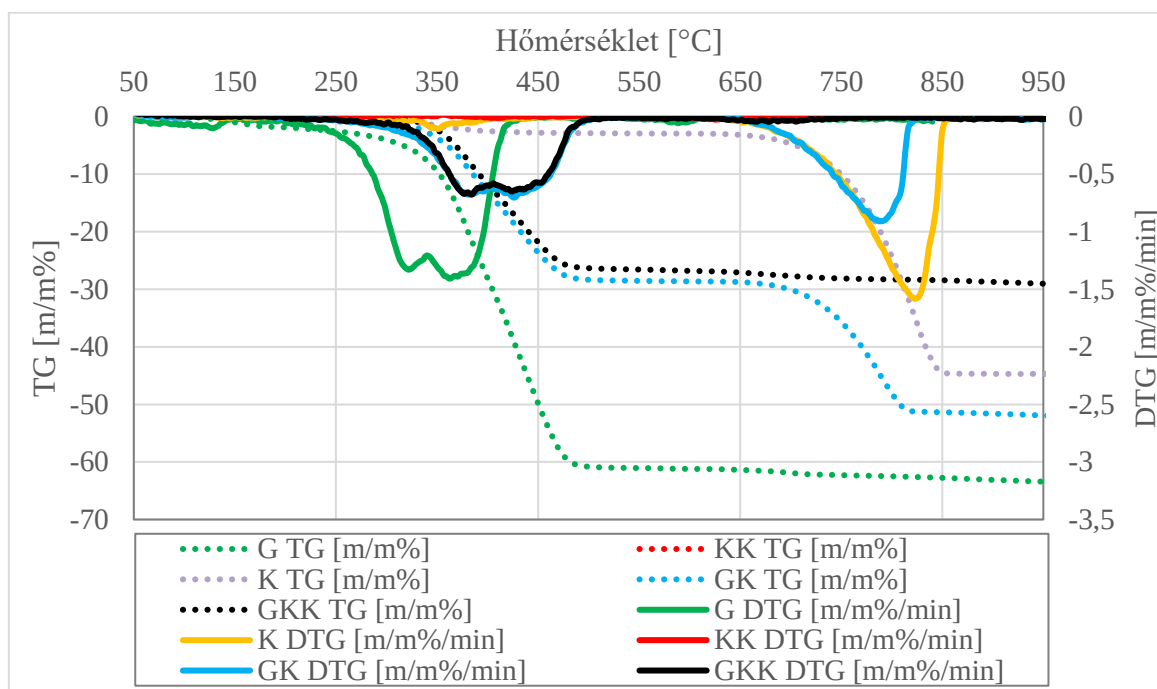
Az aprított gumiabroncs, a tojásbél, a kalcinált tojásbél, illetve ezek keverékének derivatogrammjai



Az aprított gumiabroncs, az alginit, a kalcinált alginit, illetve ezek keverékének derivatogrammjaja



Az aprított gumiabroncs, a zeolit, a kalcinált zeolit, illetve ezek keverékének derivatogrammjaja



Az aprított gumiabroncs, a kagylóhéj, a kalcinált kagylóhéj, illetve ezek keverékének derivatogramma

2. melléklet

Név	Koksz fázisösszetétel		Név	Alapanyag fázisösszetétel	
G	Kalcit	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	Gumi	-	-
	Alfa-kvarc	SiO_2		-	-
	Cink-szulfid	ZnS		Cink-oxid	ZnO
GT	Kalcit, magnézium,	$(\text{Mg}_{0,03}\text{Ca}_{0,97})(\text{CO}_3)$	Tojánhéj	Kalcit, magnézium,	$(\text{Mg}_{0,03}\text{Ca}_{0,97})(\text{CO}_3)$
	Karfosziderit	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})$		-	-
	Krisztobalit	SiO_2		-	-
GK	Cink-szulfát	ZnSO_4	Kagylóhéj	Buetschlit	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$
	Kalcit	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$		Kalcit	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$
	Aragonit	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$		Aragonit	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$
GD	Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)$	Dolomit	Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)$
	Cink-szulfid	ZnS		-	-
GA	Kalcit	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	Alginit	Kalcit, magnézium	$(\text{Mg}_{0,03}\text{Ca}_{0,97})(\text{CO}_3)$
	Alfa-kvarc	SiO_2		Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)$
	Muszkovit	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$		Bentonit	$(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2-x}\text{H}_2\text{O}$
	Illit	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$		Illit	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$
	Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)$		Muszkovit	$\text{KAl}_{2,20}(\text{Si}_3\text{Al})_{0,975}\text{O}_{10}(\text{OH})_{1,72}\text{O}_{0,28}$
	Montmorillonit	$(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{-nH}_2\text{O}$		Alfa-kvarc	SiO_2
GZ	Kalcit	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	Zeolit	Albit	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
	Cink-oxid	ZnO		Aragonit	CaCO_3
	Klinoptilolit	$\text{Ca-KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\text{-24H}_2\text{O}$		Ortoklász	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
	Krisztobalit	SiO_2		Krisztobalit	SiO_2
	Ortoklász	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$		Klinoptilolit	$\text{Ca-KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\text{-24H}_2\text{O}$
	Alfa-kvarc	SiO_2		-	-

Név	Kokszt fázisösszetétel		Név	Alapanyag fázisösszetétel	
GKT	Kalcit	Ca(CO ₃)	Kalcinált tojáshéj	Égetett mészt	CaO
	Portlandit	Ca(OH) ₂		Portlandit	Ca(OH) ₂
	Kalcium-szulfid	CaS		-	-
GKA	Kalcit	Ca(CO ₃)	Kalcinált alginít	Égetett mészt	CaO
	Alfa-kvarc	SiO ₂		Hedenbergit, magnézium	Ca(Fe,Mg)Si ₂ O ₆
	Muszkovit	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂		Alfa-kvarc	SiO ₂
	Illit	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂		Albit	Na(AlSi ₃ O ₈)
	Dolomit	CaMg(CO ₃)		Gipsz anhidrit	CaSO ₄
	Cink-szulfid	ZnS		Hematit	Fe ₂ O ₃
GKD	Kalcit	Ca(CO ₃)	Kalcinált dolomit	Periklász	MgO
	Portlandit	Ca(OH) ₂		Égetett mészt	CaO
	Periklász	MgO		Portlandit	Ca(OH) ₂
	Kalcium-szulfid	CaS		Periklász	MgO
GKZ	Cink-oxid	ZnO	Kalcinált zeolit	Alfa-kvarc	SiO ₂
	Krisztobalit	SiO ₂		Hedenbergit, magnézium	Ca(Fe,Mg)Si ₂ O ₆
	Ortoklász	K(AlSi ₃ O ₈)		Krisztobalit	SiO ₂
	Alfa-kvarc	SiO ₂		Ortoklász	K(Al,Fe)Si ₂ O ₈
	Kalcit	Ca(CO ₃)		-	-
GKK	Kalcit	Ca(CO ₃)	Kalcinált kagyló-héj	-	-
	Portlandit	Ca(OH) ₂		Portlandit	Ca(OH) ₂
	Égetett mészt	CaO		Égetett mészt	CaO
	Kalcium-szulfid	CaS		-	-
	Hedenbergit, magnézium	Ca(Fe,Mg)Si ₂ O ₆		-	-
	Alfa-kvarc	SiO ₂		-	-
	Albit	Na(AlSi ₃ O ₈)		-	-
	Gipsz anhidrit	CaSO ₄		-	-
	Hematit	Fe ₂ O ₃		-	-
	Periklász	MgO		-	-
	Cink-szulfid	ZnS		-	-