MISKOLCI EGYETEM

MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

3515 MISKOLC Egyetemváros

Ételmaradék és fa közös katalitikus pirolízisének vizsgálata

Examination of the co-pyrolysis of food waste and wood using different catalysts

Készítette:

Kecső Lajos

Konzulens:
Nagy Gábor
tudományos segédmunkatárs

Energia- és Minőségügyi Intézet
Tüzeléstani és Hőenergiai Intézeti Tanszék

2015

TARTALOM

Bevezetés 2

1. A szintézisgáz 2

2. Pirolízis 3

2.1. A katalizátorok hatása 4

3. Az élelmiszer hulladék 5

4. A felhasznált anyagok 6

4.1. Alapanyag 6

4.2. Katalizátorok 7

5. A kísérleti rendszer és a vizsgálati módszerek bemutatása 8

6. Az eredmények 11

6.1. A képződő szintézisgáz tulajdonságainak összehasonlítása 11

6.2. A gáz/folyadék/szilárd fázisok mennyiségének összehasonítása 16

6.3. Az alapanyag és a szilárd maradék tulajdonságainak összehasonlítása 18

7. További célok 22

Összefoglalás 22

Irodalomjegyzék 24

Mellékletek 26

BEVEZETÉS

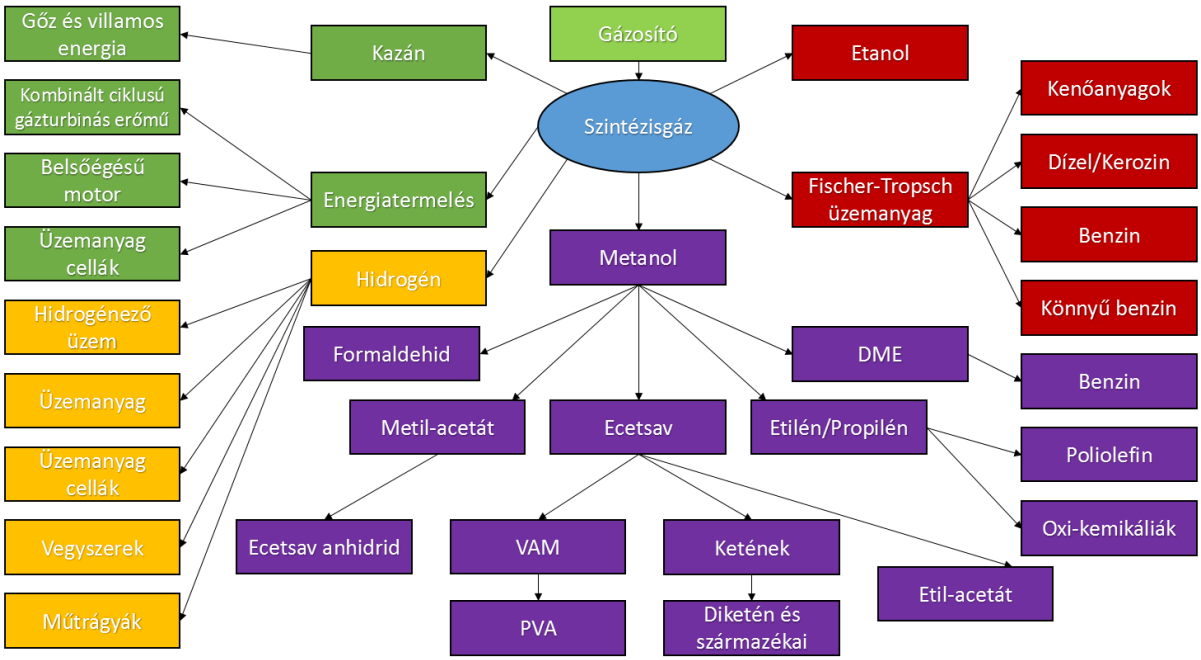
A Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karának Tüzeléstani és Hőenergia Intézeti Tanszékén régóta folynak kutatások szintézisgáz előállításával kapcsolatosan. Ez a főleg hidrogénből és szén-monoxidból álló gázelegy 450 °C fölött képződik termokémiai úton, oxigénszegény vagy oxigén mentes környezetben. Ennek során a szintézisgáz mellett pirolízis koksz, kátrány, pirolízis olaj és egyéb folyadék frakciók is keletkeznek [1]. A tanszéki kutatások során a legnagyobb hangsúly a képződött gáz összetételén van, mivel ez a gáz nem csak energiahordozóként, hanem vegyipari anyagként is hasznosítható.

A pirolízishez felhasznált legfontosabb alapanyagok a fosszilis energiahordozók, biomasszák és a hulladékok. Egy tanszéki kutatásba bekapcsolódva ételmaradék és fa adott arányú keverékét katalitikus pirolízisnek vetettem alá, melyhez a szakirodalomban más alapanyagok esetén már alkalmazott katalizátorokat használtam fel.

A kísérletek során a katalizátorok hatásait vizsgáltam, amelyek több módon is jelentkezhetnek [2] befolyásolhatják a gáztermelés időtartamát, a képződő gáz és/vagy folyadék mennyiségét, de előfordulhat is, hogy ennél az alapanyagcsoportnál nem tapasztalható jelentős változás semmilyen téren. A dolgozat elkészítése során a célom az volt, hogy olyan egyszerűen beszerezhető, olcsó katalizátort találjak, amely segítségével az előzetesen elért eredmények tovább javíthatók azáltal, hogy a reaktorba beadagolt alapanyagból kisebb mennyiségű szilárd salak maradjon vissza a szintézisgáz arányának növekedése mellett.

1. A SZINTÉZISGÁZ

A szintézisgáz olyan gázelegy, amely egy jellemző szintézis összes, vagy néhány reakciókomponensét tartalmazza. Szűkebb értelemben szintézisgáznak nevezik a különböző arányban, de túlnyomórészt szén-monoxidot és hidrogént tartalmazó gázelegyet, amelyet termokémiai úton állítanak elő [3]. E két fő komponens nagy mennyisége miatt a szintézisgáznak nem csak energetikai hasznosítása lehetséges, hanem vegyipari alapanyagként is kiválóan felhasználható, ezt mutatja be az 1. ábra [4]. A szintézisgáz előállítására minden olyan anyag alkalmas, amely szerves karbont tartalmaz, ebből képződik a szén-monoxid, a szerves formában jelen lévő karbon legnagyobb mennyiségben jelen lévő kísérőeleme a hidrogén, ami szintén fő alkotója a szintézisgáznak.



1. ábra. A szintézisgáz felhasználásának lehetősége [4]

2. PIROLÍZIS

A termokémiai folyamatok közé sorolható a pirolízis (hő bontás), amely során a szerves anyag megfelelően kialakított reaktorban, hő hatására, oxigénszegény vagy oxigénmentes közegben szabályozott körülmények között kémiai úton lebomlik.

A pirolízis során a szerves anyagokból különböző termékek keletkeznek:

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

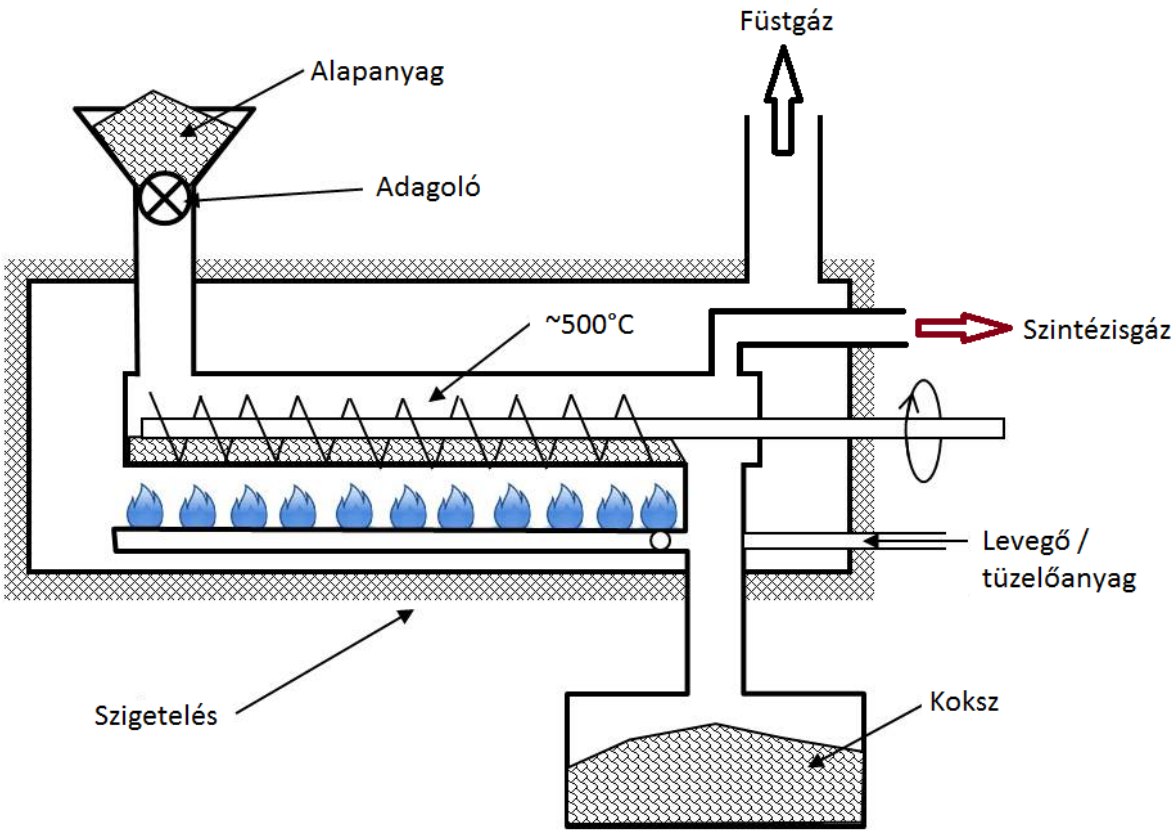
Ezek összetétele, aránya és mennyisége a kezelt hulladék összetételétől, a reaktor üzemi viszonyaitól és szerkezeti megoldásától függ.

A hő bontás többféle hőmérsékleten végezhető:

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

A pirolízis során keletkező végtermékeket elsősorban energiahordozóként (fűtőgáz, tüzelőolaj, koksz) szokták hasznosítani [1], viszont a szintézisgáz szén-monoxid és hidrogéntartalma miatt több vegyi anyag alapanyagául is szolgálhat (1. ábra), illetve a keletkező folyékony fázis számos értékesíthető komponenst is tartalmaz, ilyen például a benzol, toluol, naftalin, stb. [5]

Egy ipari pirolizáló berendezés sematikus ábráját mutatja be a 2. ábra [6].



2. ábra. Pirolizáló berendezés sematikus rajza [6]

2.1. A katalizátorok hatása

A katalizátorok a kémiai reakciók gyorsítására szolgáló anyagok, amelyek a folyamat során nem fogynak el, elhasználódást követően regenerálni lehet azokat. A katalizátorok úgy fejtik ki hatásukat, hogy alkalmazásuknak köszönhetően a reakciók olyan más úton mennek végbe, amelyekhez alacsonyabb aktiválási energia szükséges. A katalizátorok felhasználását két csoportba sorolhatjuk, elsődleges katalizátor eseten ezeket az anyagokat az alapanyaghoz keverik, másodlagos katalizátorról pedig akkor beszélünk, ha a katalizátor egy külön egységben helyezkedik el [7, 8].

A pirolízis során leggyakrabban alkalmazott katalizátorok a következők [8]:

- dolomit: olcsó, csökkenti a képződő folyadék fázist és növeli a gázhozamot, megfelelő alkalmazásával a képződő kátrány teljes mértékben gáz fázisba vihető, alkalmazható elsődleges és másodlagos katalizátorként is;
- alkálifém és egyéb fém katalizátorok: általában az alapanyaghoz keverik, növelik a gázosítás sebességét, csökkenti a képződő gáz szénhidrogén tartalmát, regenerálása nehéz és költséges;

- nikkel katalizátorok: a leggyakrabban alkalmazott másodlagos katalizátor, viszonylag olcsón beszerezhető, a hatékonyság növelés érdekében általában valamilyen elsődleges katalizátorral alkalmazzák.

A bemutatott katalizátorokon túl számos publikáció foglalkozik különleges katalizátorokkal, ipari vagy kísérleti megoldásokkal, ezek rövid áttekintését tartalmazza az 1. táblázat.

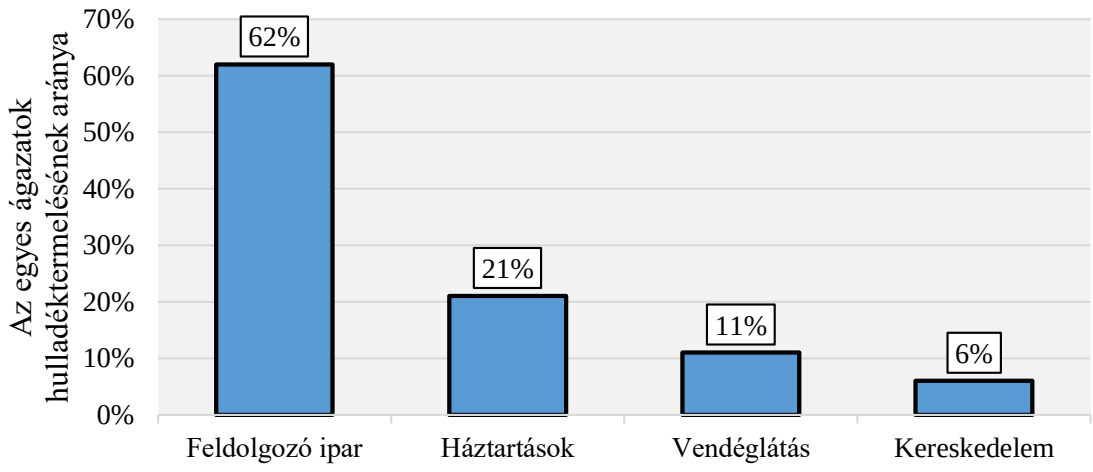
1. táblázat. Katalitikus pirolízissel kapcsolatos referenciák

Referencia	Felhasznált alapanyag	Reaktor hőmérséklet	Katalizátor megnevezése	Katalizátor alkalmazása	Cél
[9]	biomassza	500°C	fémsók	belekeverve	bioolaj előállítás
[10]	kukoricaszár és ételmaradék	600°C	zeolitok	külön egységben	pirolízis gáz előállítás
[11]	hulladék motorolaj	550-650°C	fémoxidok	belekeverve	katalizátorként használható pirolízis koksz előállítás
[12]	fenyőfa	500	zeolitok	belekeverve	hamuvizsgálat
[13]	ételmaradék	-	$CuCl_2$, $MgCl_2$, NaCl	belekeverve	gáz, szilárd és folyadék fázisok vizsgálata
[14]	alga	-	aktív szén	-	gáz előállítás
[15]	barnaszén	900°C	NaCl	bekeverve	pirolízis koksz vizsgálat
[16]	kommunális hulladék	200-750°C	dolomit, zeolit	bekeverve	pirolízis gáz vizsgálata

A 1. táblázatban bemutatott katalizátorokból a zeolitot, aktív szenet, és a NaCl-ot választottuk, mert ezeket lehet legegyszerűbben beszerezni. Az alkalmazásuk a későbbiekben kerül részletezésre.

3. AZ ÉLELMISZER HULLADÉK

A pirolízishez minden olyan anyag felhasználható, amelyben szerves karbon található, így erre az élelmiszer hulladékok is alkalmasak. Világviszonylatban az előállított élelmiszerek harmadrésze kárba vész, ez a mennyiség éves szinten kb. 1,3 milliárd tonna, amely érték a jövőben tovább fog növekedni [17]. Magyarországi viszonylatban évente kb. kétmillió tonna élelmiszerhulladék keletkezik, melynek megoszlásáról a 3. ábra ad tájékoztatást. Az így keletkező hulladékokat sok esetben hasznosítás nélkül lerakóba helyezik, pedig akár szintézisgázt is elő lehetne állítani ezekből.



3. ábra. Az élelmiszer hulladékok keletkezésének megoszlása Magyarországon [18]

4. A FELHASZNÁLT ANYAGOK

A kísérletek során a katalizátorok alapanyaghoz keverését alkalmaztam, ezek az anyagok a következőkben kerülnek bemutatásra.

4.1. Alapanyag

A kísérletekhez minden esetben 1:1 tömegarányú keverékét használtam ugyanannak az adag sült burgonyának, főtt rizsnek, rántott sertésszeletnek és sült csirkemellnek. A kísérletek között az alapanyagot fagyasztva tároltam.

A Tüzeléstani Tanszéken végzett kutatások alapján az ételmaradékok nedvességtartalmukból és keletkező mennyiségükből adódóan nem alkalmasak arra, hogy ipari méretekben, önmagukban gazdaságosan felhasználhatók legyenek, ezért valamilyen alacsony nedvesség tartalmú anyaggal szükséges keverni ezeket. Erre a célra a légszáraz, fa tökéletesen megfelel. Ez alapján a kísérletekhez felhasznált ételmaradékot tölgyfával kevertem 1:2 tömegarányban. Minden esetben kb. 40 g keverék került beadagolásra. Egy kísérlethez kimért ételkeverék és tölgyfa minta fényképfelvétele látható a 4. ábrán.

4. ábra. Az alapanyagként felhasznált ételkeverék és tölgyfa minta

4.2. Katalizátorok

Az alapanyaghoz a következő anyagokat adagoltam katalizátorként:

- aktív szén: akvarisztikai céllal árusított aktív szén pellet;
- NaCl: jódozatlan konyhasó;
- dolomit: finomszemcsés, jellemzői a 2. táblázatban;

2. táblázat. A felhasznált dolomit jellemzői

Szemcseméret, mm	**BET fajlagos felület, m^2/g**	**CaO tartalom, % m/m**	**MgO tartalom, % m/m**	**CO_2 tartalom, % m/m**
d<0,063	S=0,381	31,41%	21,86%	47,73%

- „Granomin”: kalitka, terrárium és madárodú alomként értékesített mádi zeolit 2-4 mm-es szemcseméretttel, a megadott ásványi összetétel pedig a 3. táblázatban látható.

3. táblázat. A felhasznált mádi zeolit ásványi összetétele

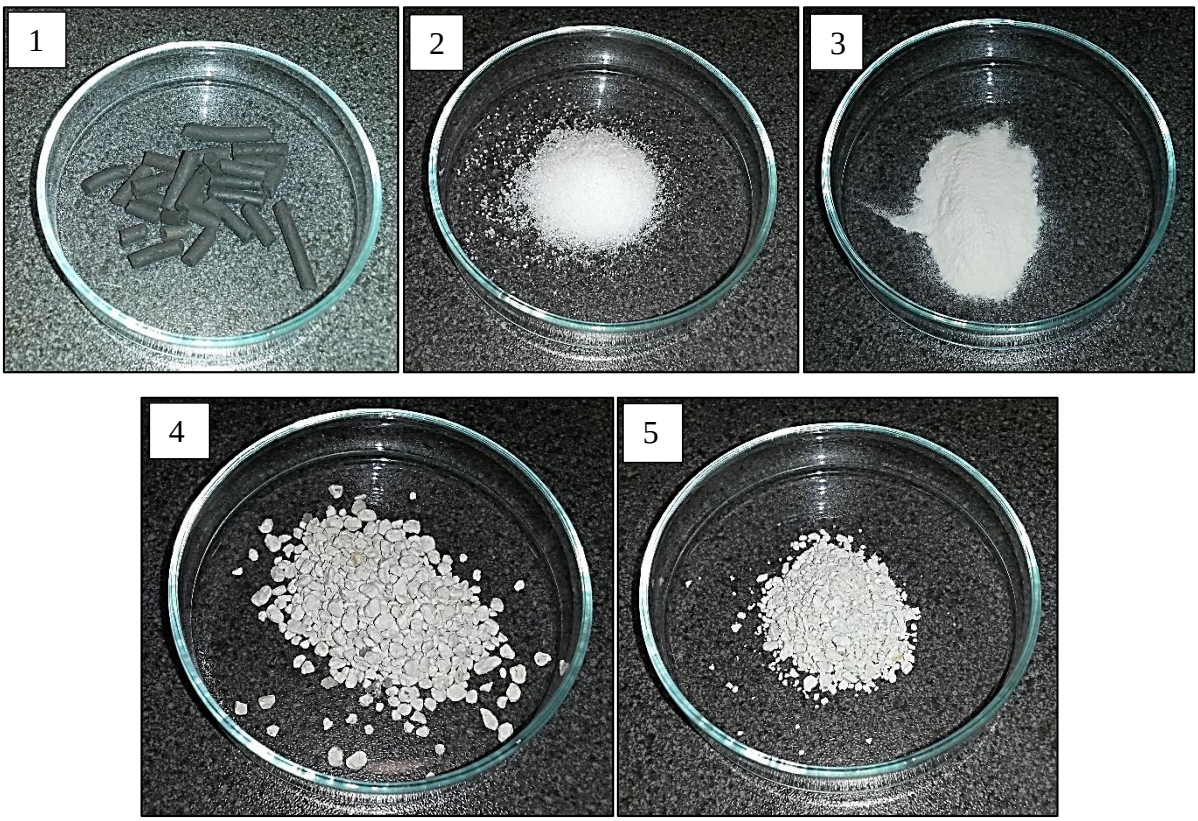
SiO_2	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**Al_2O_3**	**MgO**	**Na_2O**
69,0 - 72,0%	1,0 - 1,5%	1,5 – 3,0%	3,9 – 5,%	10,0 – 12,0%	1,0- 1,5%	0,3 - 1,0%

- „Zoolit”: zeolit alapú gázadszorbciós, ioncserélő, nyom-, és ritkaelem tartalmú, csonterősítő ásványi takarmány-alapanyag, melynek ásványi összetétele a 4. táblázatban szerepel.

4. táblázat. A felhasznált Zoolit ásványi összetétele [19]

Klinoptilolit	**Krisztobalit**	**Kvarc**	**Földpát**	**Montmorillonit**	**Amorf SiO_2**	**Illit**
43%	10%	10%	9%	7%	5%	3%

A kísérletek során minden esetben 5%m/m katalizátor mennyiséget adagoltam az elkészített alapanyag keverékhez. A felhasznált katalizátorokról készített fényképfelvételek az 5. ábrán láthatók.



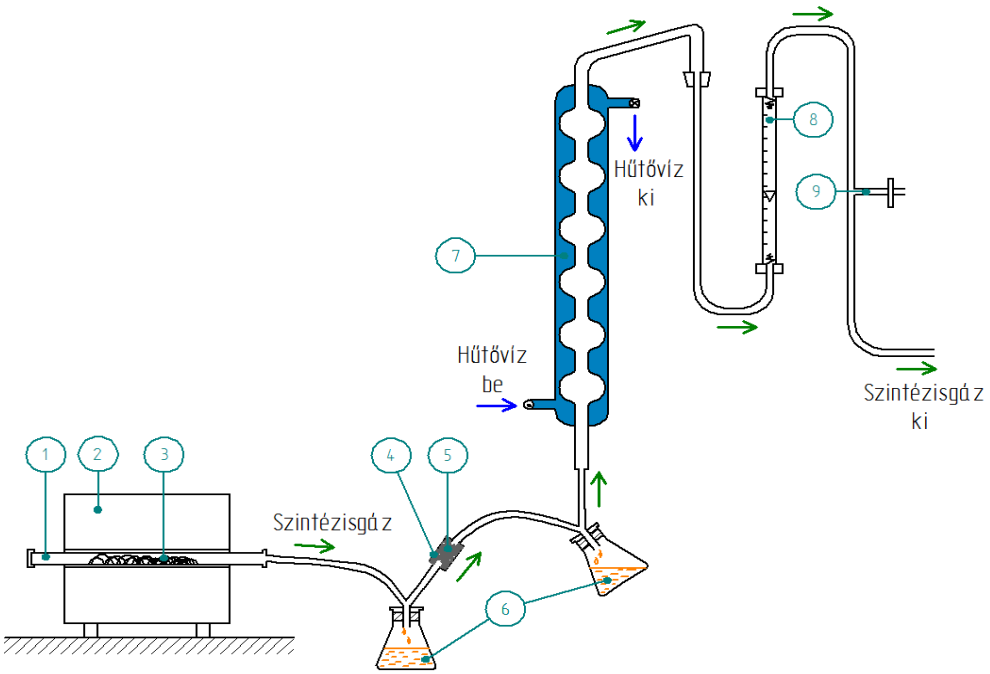
5. ábra. Fényképfelvétel a katalizátorként használt anyagokról

1 – aktív szén, 2 – konyhasó, 3 – dolomit, 4 – mádi zeolit, 5 – zoolit

5. A KÍSÉRLETI RENDSZER ÉS A VIZSGÁLATI MÓDSZEREK BEMUTATÁSA

A segítségemmel átalakítottuk a tanszéken üzembe helyezett kísérleti pirolizáló rendszert (6. ábra.), így a mintát tartalmazó, villamosan fűtött reaktorban képződő gáz és folyadék egy eltávolítható folyadékgyűjtőbe kerül, ezáltal egyszerűen megvalósítható a képződő folyadék mennyiségének meghatározása. A következő lépcső egy vattás szűrő, ami

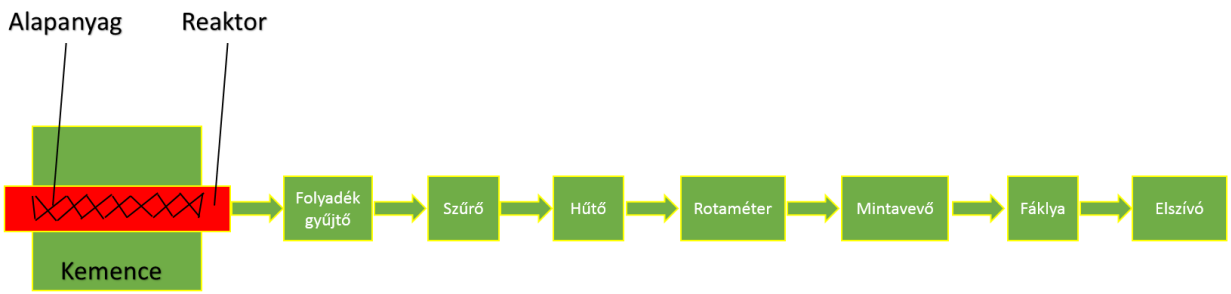
leválasztja a kondenzálódó folyadék egy részét, valamint a szilárd részecskéket. A szűrőt követően a gáz egy golyós hűtőbe kerül, ahol az esetlegesen továbbjutott, kondenzáltatható komponensek is folyékony fázisba kerülnek. Ezt követően a szintézisgáz a két párhuzamosan kapcsolt rotaméter egyikén keresztül eljut a fáklyába, ahol a szintézisgáz elégethető. A fáklya előtt beiktattunk egy gázmintavételi pontot is. Az így kialakított rendszer sematikus ábrája a 7. ábrán tekinthető meg, a fényképfelvétele pedig a 8. ábrán látható.



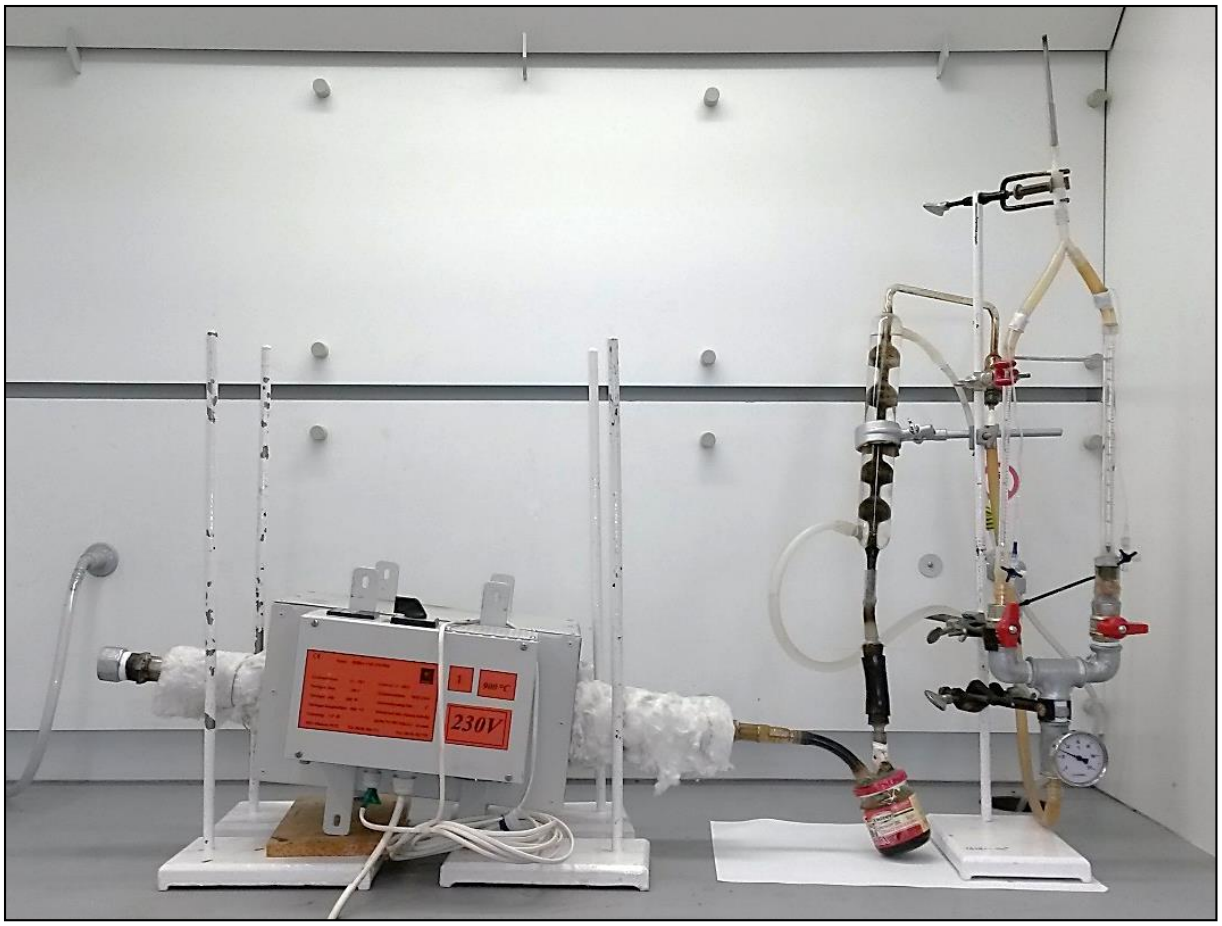
6. ábra Az eredeti kísérleti rendszer felépítése [20]

1- hőálló acélcső, 2 – csőkemence, 3 – alapanyag, 4 – szűrő, 5 – vatta,

6 – Erlenmeyer lombik, 7 – golyós hűtő, 8 – rotaméter, 9 – mintavételi csonk



7. ábra. A pirolizáló rendszer sematikus felépítése



8. ábra. Fényképfelvétel a pirolizáló rendszerről

Első lépésben a reaktorcsövet meg kellett tölteni az alapanyaggal és a katalizátorral, majd az egyik végét lezárni, a túlsó végen pedig a gáz és folyadék termékek távozhattak a folyadékgyűjtő irányában. A kísérleteket 700 °C-on végeztem mindaddig, míg a gáztermelés intenzitása 1 l/h alá csökkent. A reaktorban lejátszódó folyamatok felderítése érdekében megvizsgáltam az alapanyag összetételét, hamu- és nedvességtartalmát, fűtőértékét, emellett a reaktorban visszamaradó salakon is elvégeztem ezeket a vizsgálatokat (a nedvességtartalom kivételével). A kísérletek során regisztráltam a beadagolt szilárd anyag tömegcsökkenését, a képződő folyadék mennyiségét, valamint a gázhozamot.

A nedvességtartalom meghatározásához Mettler Toledo HB43-S típusú készüléket használtam, amely a tömegállandóság eléréséig 105°C-os szárító levegő jelenlétében méri a minta tömegváltozását. A hamutartalom meghatározásához a mintákat 820 °C-ra hevítettem, majd azokat ezen a hőmérsékleten 2,5 órán keresztül izzítottam, ezután a minta hamutartalmát az égés utáni maradék tömegéből számítottam. A minták elemi összetételének (karbon-, hidrogén-, nitrogén- és kéntartalmának) vizsgálatát Carlo Erba EA 1108 elemanalizátorral végeztük, az adatrögzítéshez és kiértékeléshez Eager 200 programot használtuk. Az égéshőt

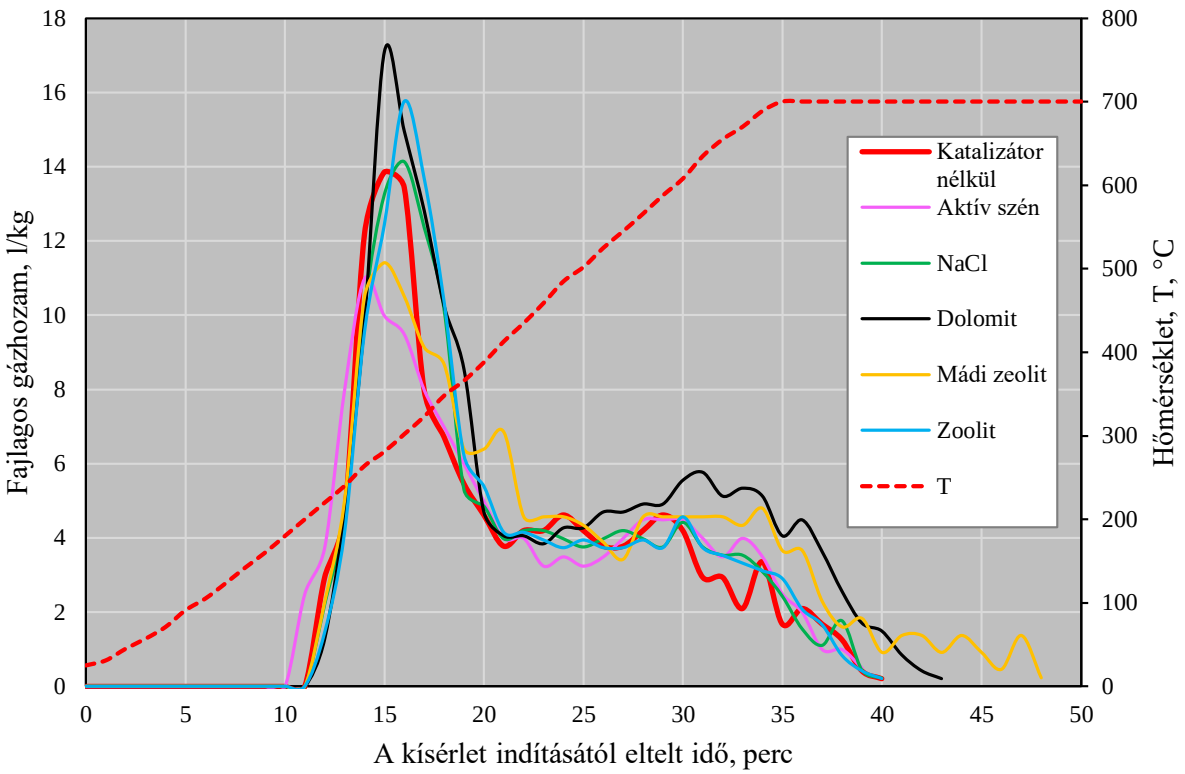
Parr 6200 típusú izoperibolikus bombakaloriméterrel határoztam meg, majd különböző korrekciók figyelembe vételével (pl. a minta hidrogén tartalma, nedvessége, stb.) kiszámítottan a fűtőértéket. A tömegmérést Ohaus Explorer Pro és Ohaus AV8101CM digitális mérlegekkel végeztem. A képződő gáz mennyiségének változását Medingen gyártmányú rotaméterekkel (3-30 és 20-260 l/h) követtem nyomon. A pirolizáló rendszerben képződő gáz összetételét TCD detektorral és S/SL injektorral szerelt Dani Master GC készülékkel határoztuk meg. A készülékben az elválasztást 3 sorosan kapcsolt oszloppal valósul meg, amelyek a következők: Rt-Q-bond (15 m x 0,53 mm x 20 μm), Rt-Q-bond (30 m x 0,32 mm x 10 μm) és Rt-Msieve 5A (30 m x 0,53 mm x 50 μm).

6. AZ EREDMÉNYEK

6.1. A képződő szintézisgáz tulajdonságainak összehasonlítása

A pirolízis során rögzítettem a reaktor hőmérsékletét és a gáztermelés intenzitását, amelyet az összehasonlíthatóság érdekében 1 kg anyagra vonatkoztattam, valamint a gáztermelődés kezdete után 3 percenként gáz mintavétel történt, az összetétel alapján kiszámítottam a fűtőértékeket is, ezek az adatok tekinthetők meg az 1-6. mellékletben diagramok formájában. A mellékletekben található fajlagos gázhozam értékek összehasonlítva a 9. ábrán tekinthető meg.

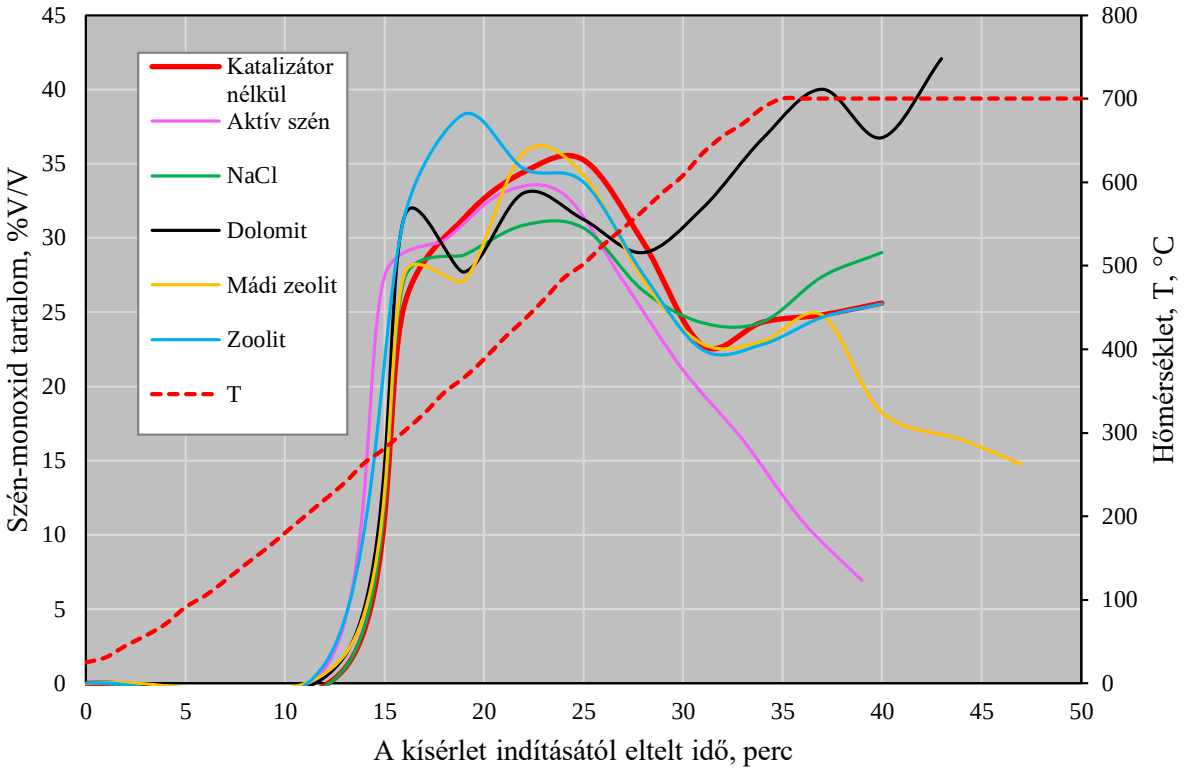
Meg kell jegyezni, hogy a rotaméterek előtt beiktatott gázhűtő miatt a gáz nedvességtartalma elhanyagolható mértékűre csökkent.



9. ábra. A fajlagos gázhozam értékek

A fajlagos gázhozam értékeket (9. ábra) megvizsgálva látható, hogy a gázképződés kinetikája hasonló, 300-400°C között a legintenzívebb a gáztermelődés, ezt követően közel állandó értéket vesz fel, majd a folyamat lecseng. A katalizátor nélküli mintához hasonlítva a többit látható, hogy a dolomit és Zoolit intenzívebb gáztermelődést eredményezett, a mádi zeolit elnyújtotta a gáztermelés, az aktív szén esetén pedig láthatóan kevesebb gáz termelődött, mint a többi esetben.

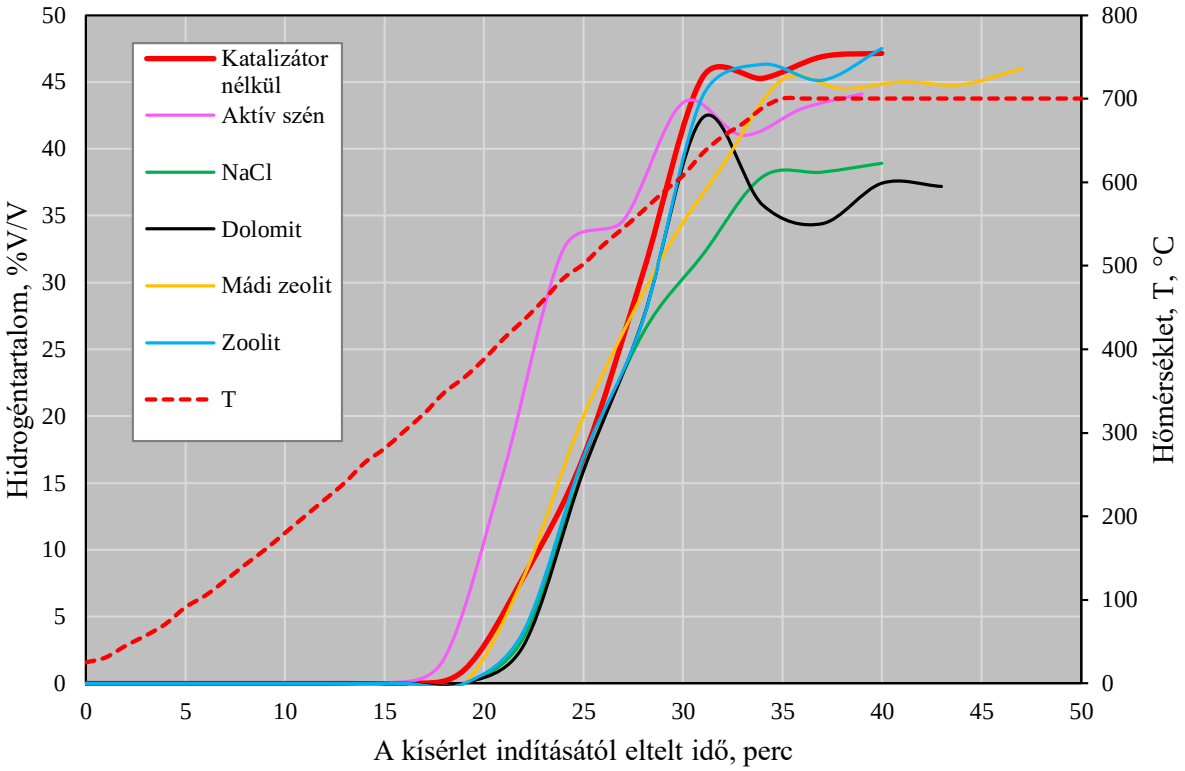
Az egyes gázkomponensek időbeli változása a 10-12. ábrákon tekinthető meg összehasonlítva.



10. ábra. A szén-monoxid tartalom változása

A kísérletek során a szén-monoxid tartalom (10. ábra) az aktín szén adagolás esetén jelentősen rosszabb volt, mint katalizátor nélkül, a dolomit viszont ellenkező hatást ért el, a többi esetben a szén-monoxid tartalom hasonlóan alakult, mint katalizátoradagolás nélkül.

A hidrogéntartalom (11. ábra) alakulásával kapcsolatban elmondható, hogy a NaCl és a dolomitadagolást leszámítva hasonló mennyiségek képződtek, mint katalizátor nélkül, ebben a két esetben pedig a hidrogéntartalom alacsonyabb volt,



11. ábra. A hidrogéntartalom változása

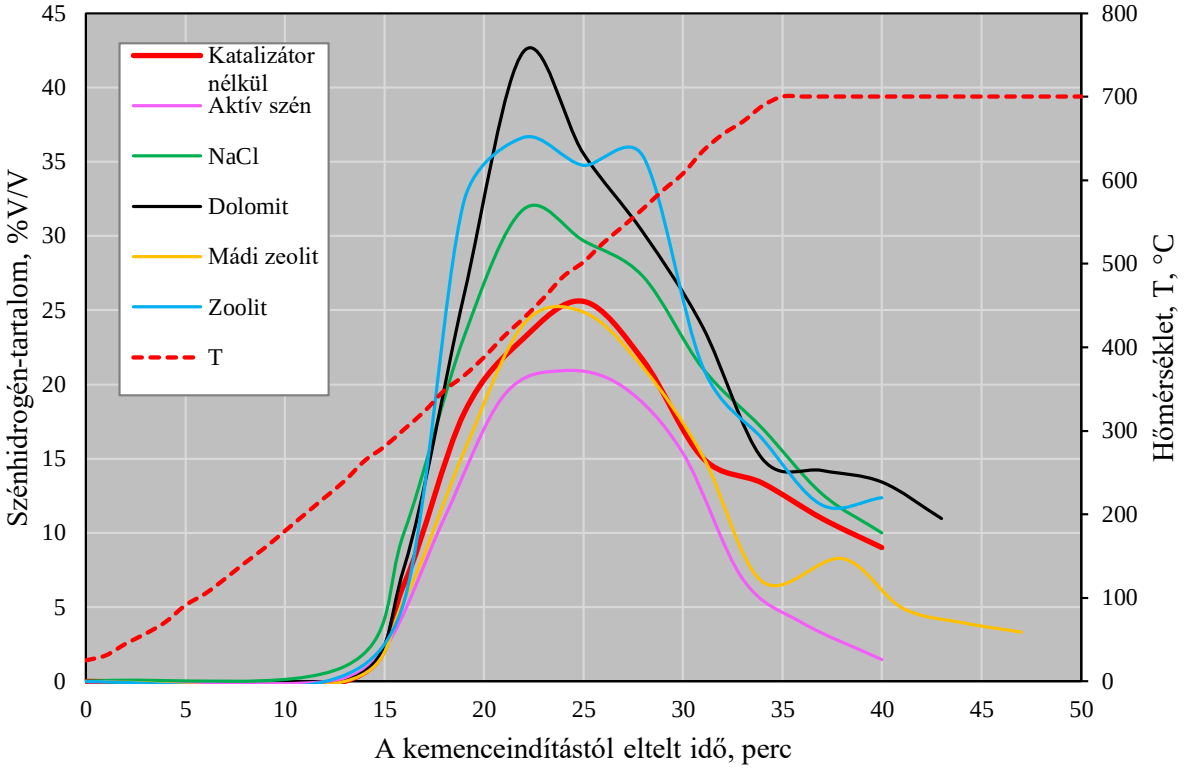
Az általunk használt kromatográffal a szintézisgáz metán-, etán- és Etén tartalma határozható meg, terjedelmi okok miatt ezeket nem részletezem, összeadva ábrázoltam „*CxHy*” vagy „*szénhidrogén-tartalom*” néven (12. ábra).

A gáz szénhidrogén-tartalma ˙(12. ábra) az aktív szén és a mádi zeolit adagolás hatására csökkent, a többi esetben jelentős mértékben növekedett.

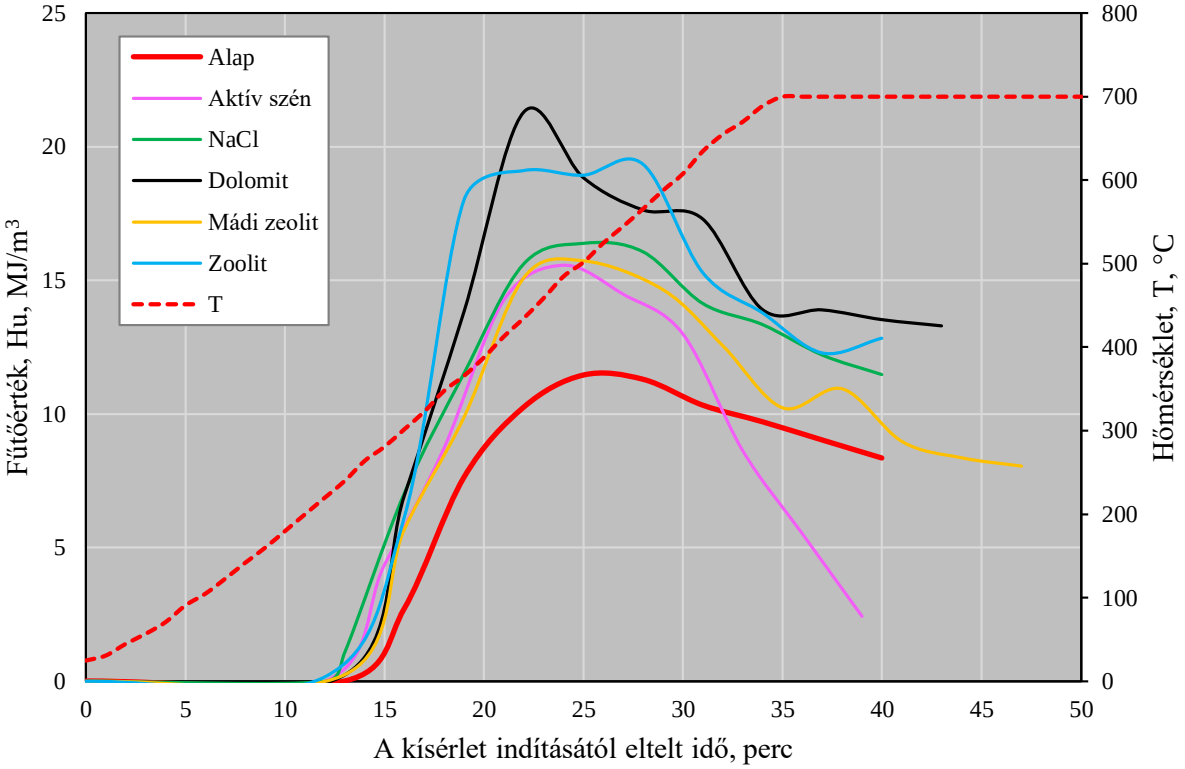
Az 5. táblázatban [21] feltüntetett fűtőértékek és a gázösszetételek alapján számított fűtőértékek (13. ábra) a jelentős szénhidrogén-tartalom miatt minden esetben jóval magasabbak, mint a katalizátormentes kísérlet esetén.

5. táblázat. A gázkomponensek fűtőértékei

Komponens	**Fűtőérték, MJ/m^3**
Metán	35,949
Etán	64,615
Etén	59,571
Szén-monoxid	12,680
Hidrogén	10,826



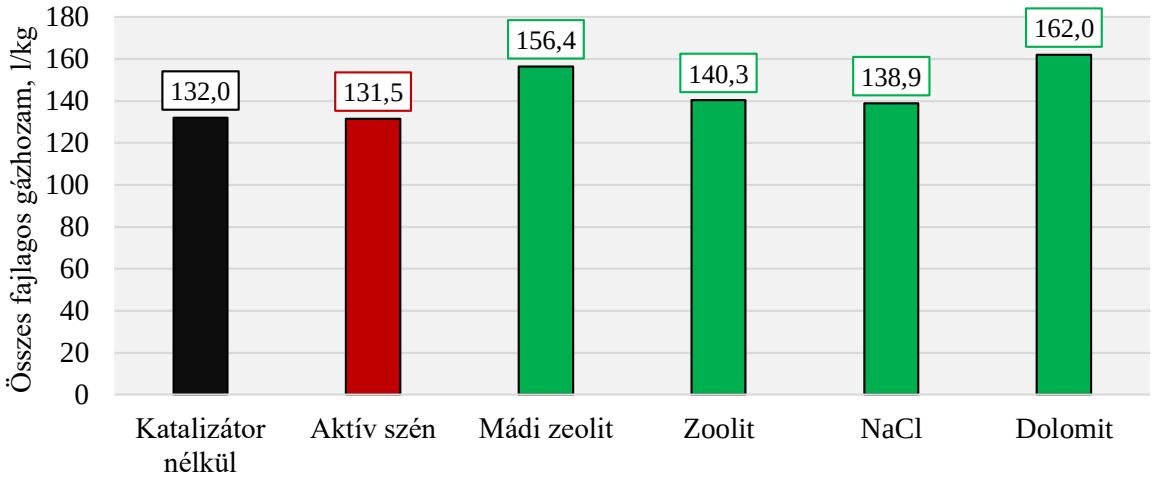
12. ábra. A szénhidrogén tartalom változása



13. ábra. A fűtőérték változása

6.2. A gáz/folyadék/szilárd fázisok mennyiségének összehasonítása

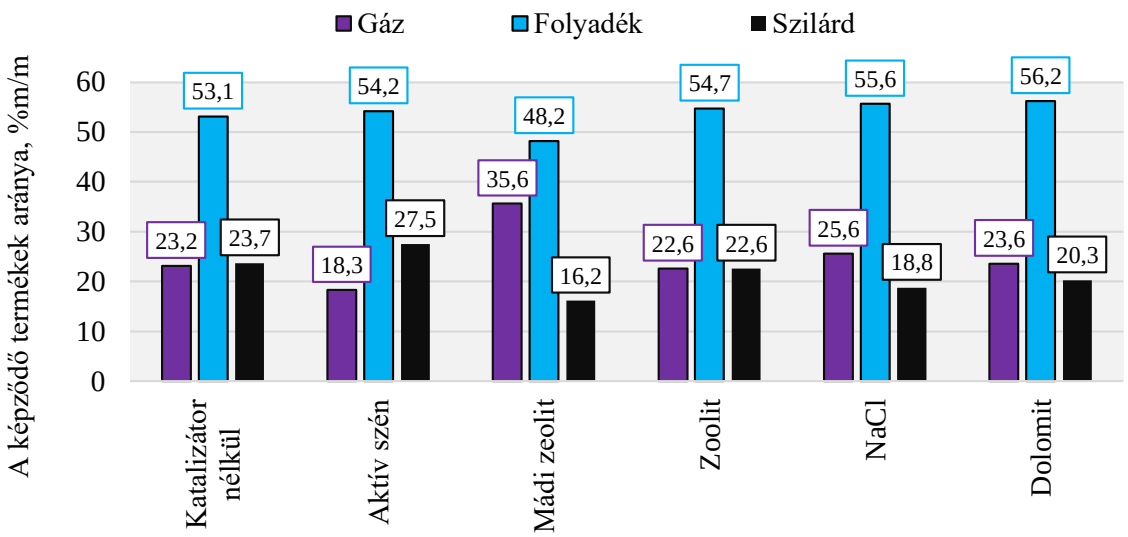
A reaktorba adagolt szilárd anyag a pirolízis során részben gázként, részben pedig folyadékként távozik a rendszerből, emellett pedig a reaktorban bizonyos mennyiségű szilárd anyag is visszamarad. A kísérletek közben regisztrált gázmennyiségeket fajlagosítottam, ezáltal összehasonlíthatóvá váltak az adatok. Az összes fajlagos gázhozam értékeket a 14. ábrán tekinthetjük meg.



14. ábra. A fajlagos gázhozam összegek

Az összes katalizátoralkalmazás növelte a gázhozamot, a legnagyobb mértékben a mádi zeolit (kb. 218-kal) és a dolomit (kb 22%-kal).

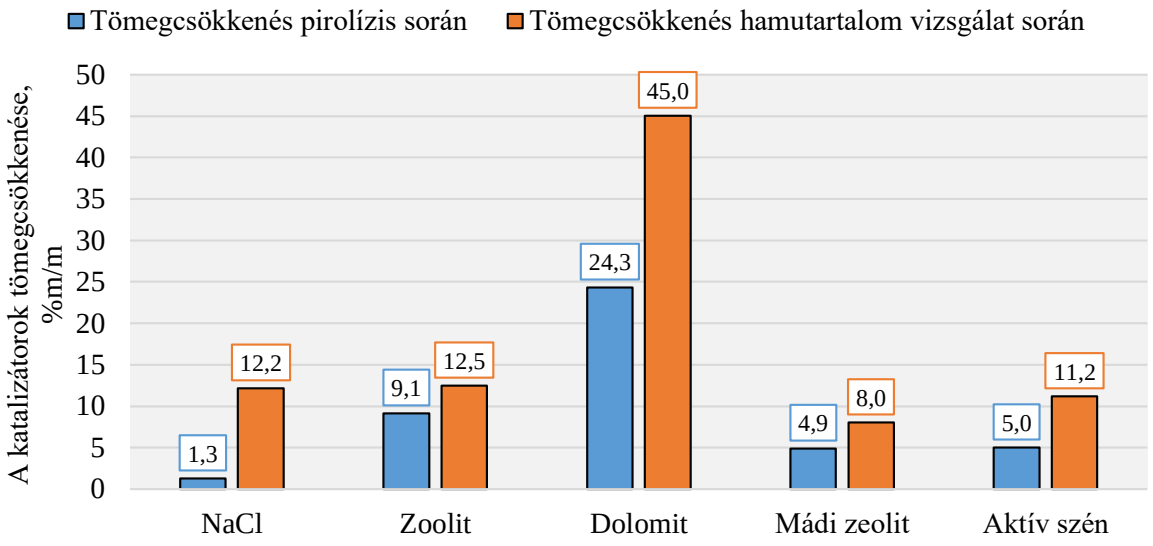
A gázképződés mellett mértem a folyadék és szilárd anyag tömegét is, ez alapján készült a 15. ábrán látható diagram, amely arról ad tájékoztatást, hogy 100 %m/m beadagolt alapanyagból hány % m/m alakult folyadék és gáz fázisba.



15. ábra. A pirolízis utána keletkező termékek aránya

A 15. ábra alapján elmondható, hogy a katalizátor nélküli állapothoz képest nagyobb mennyiségű szilárd anyag maradt vissza és több folyadék keletkezett, ennek megfelelően kevesebb gáz képződött. A mádi zeolit esetén jelentősen nőtt a gázzá alakult tömeg, csökkentve a folyadék és szilárd fázis arányát, a másik három katalizátor esetén kis mértékben növekedett a folyadék fázis mennyisége és csökkent a visszamaradó szilárd anyag tömege a katalizátormentes állapothoz hasonlítva.

Mivel a dolomitot és NaCl-t nem lehetett eltávolítani a salakból, a mádi zeolitot pedig csak részben, megvizsgáltam a katalizátorok tömegcsökkenését a pirolízis körülményeinek alávetve, valamint a szabványos hamutartalom meghatározás körülményei között. Az eredmények a 16. ábrán láthatók. Ezekkel az adatokkal korrigálva határoztam meg a képződő termékek részarányait, illetve a későbbiekben felhasználtam a hamutartalmak meghatározásakor is.

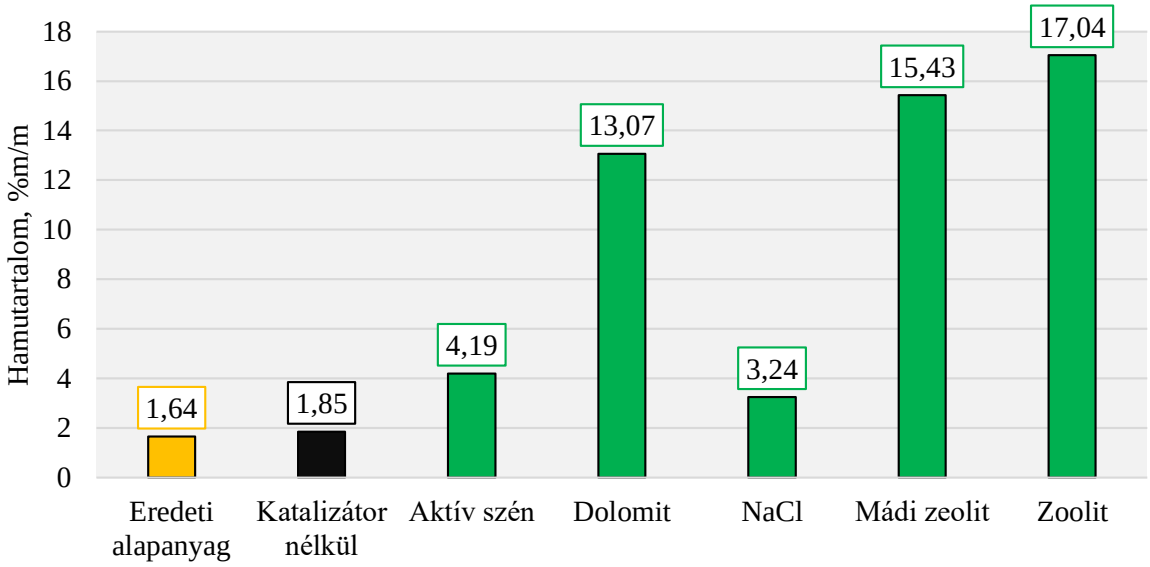


16. ábra. A katalizátorok tömegcsökkenése pirolízis és szabványos hamutartalom vizsgálat során

6.3. Az alapanyag és a szilárd maradék tulajdonságainak összehasonlítása

Annak érdekében, hogy eldöntsük, milyen további felhasználásra lehet alkalmas a kemencében visszamaradt anyag, meg kell vizsgálni azt. Hamutartalom, elemi összetétel és fűtőérték meghatározást végeztem, amelyek eredményei a 18-20 ábrákon és 6. táblázatban tekinthetők meg, az alapanyagokról és egy pirolizált keverékről pedig fényképfelvétel látható a 17. ábrán.

17. ábra. Fényképfelvétel az alapanyagokról (balra és középen) illetve a kemencében visszamaradt anyagról (jobbra)



18. ábra. Az eredeti és a pirolízis után visszamaradt anyagok hamutartalma

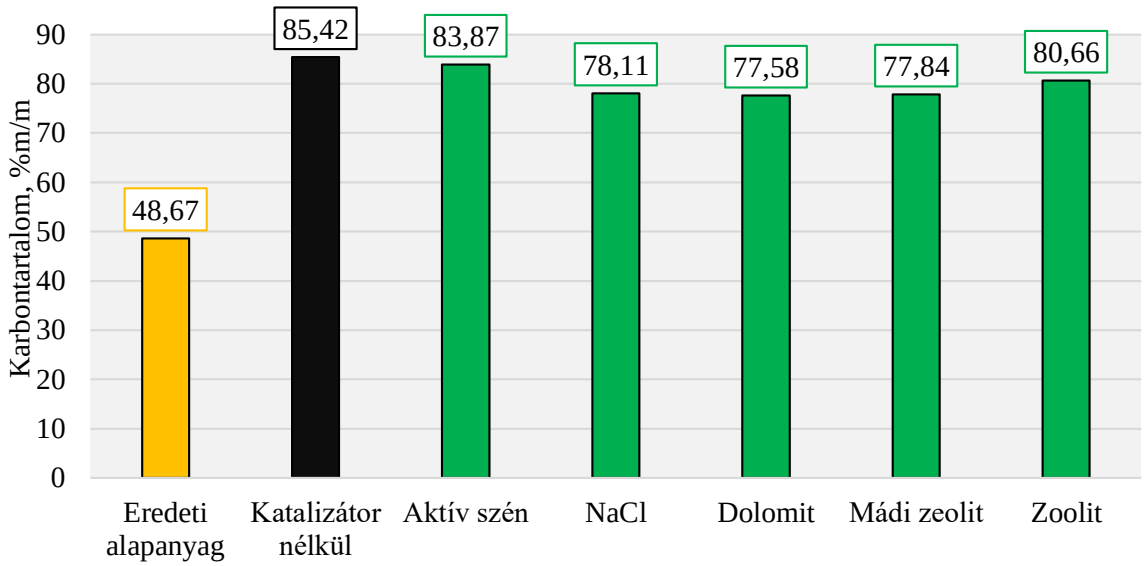
A hamutartalmakat megvizsgálva látszik, hogy az eredeti anyaghoz képest növekszik a hamutartalom a pirolízis hatására, katalizátorokat alkalmazva sokkal jobban, mint katalizátor nélkül.

A reaktorban maradt anyag összetétele a 6. táblázatban van feltüntetve.

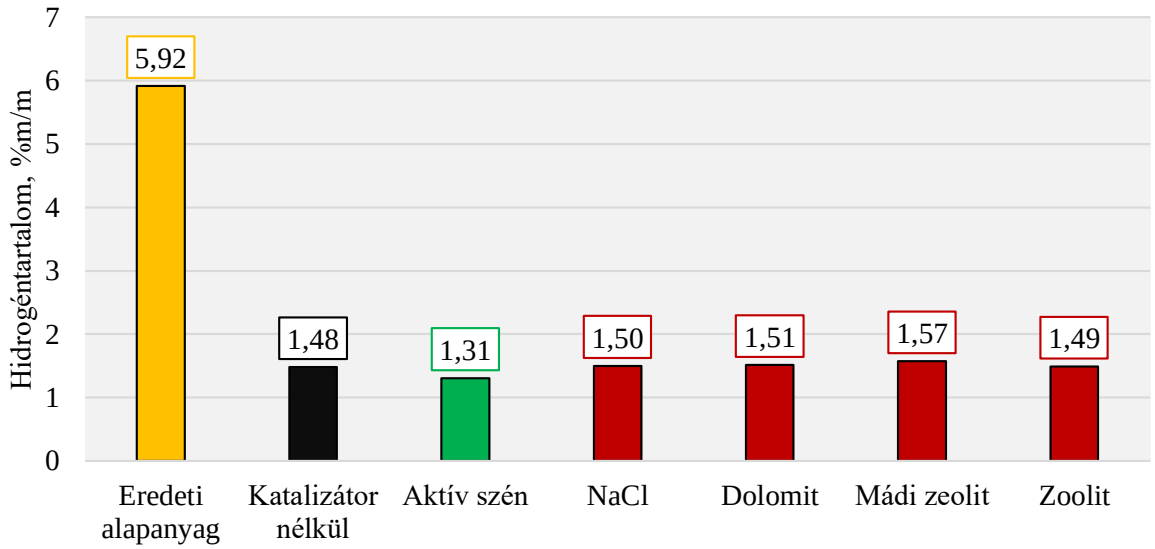
6. táblázat. Az eredeti alapanyag és a pirolízis salakjainak összetétele

	N	C	H	S
	% m/m			
Eredeti alapanyag	2,87	48,67	5,92	0,14
Katalizátor nélkül	0,24	85,42	1,48	<0,01
Aktív szén	0,21	83,87	1,31	<0,01
NaCl	0,39	78,11	1,50	<0,01
Dolomit	0,28	77,58	1,51	<0,01
Mádi zeolit	0,33	77,84	1,57	<0,01
Zoolit	0,31	80,66	1,49	<0,01

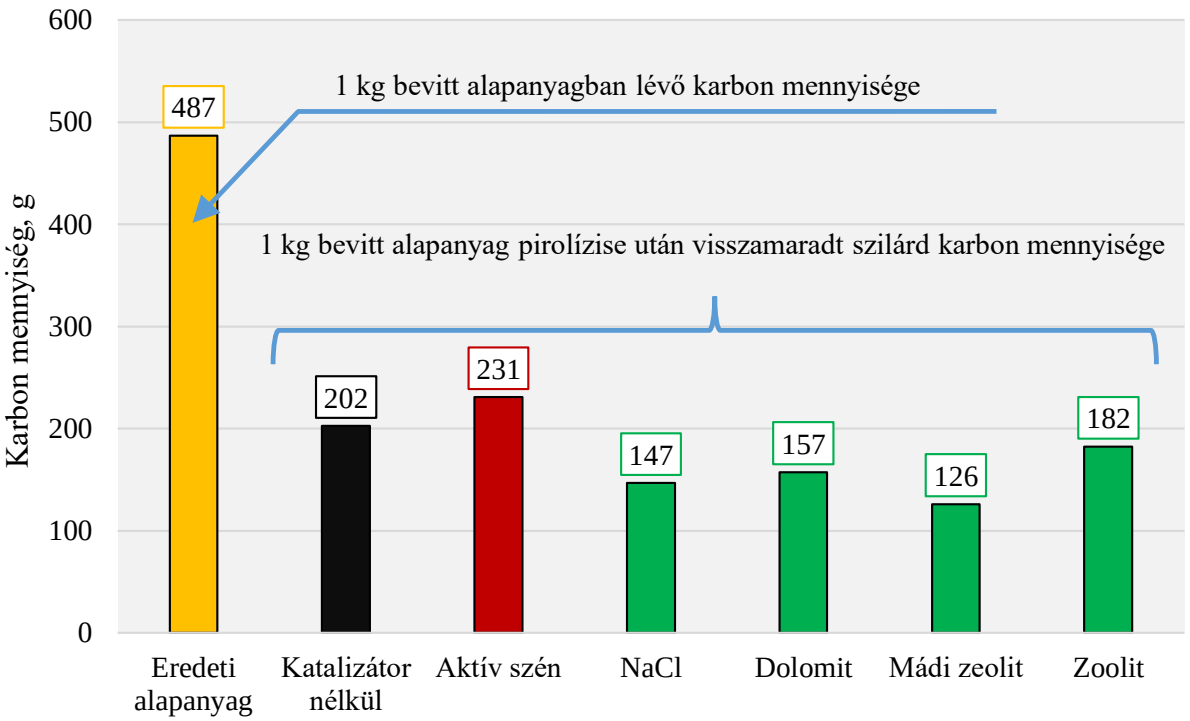
Az elemi összetétel két legfontosabb komponense a karbon és a hidrogén, ezek % m/m értékben és g/kg alapanyagra átszámítva is fel vannak tüntetve a 19- 22. ábrákon.



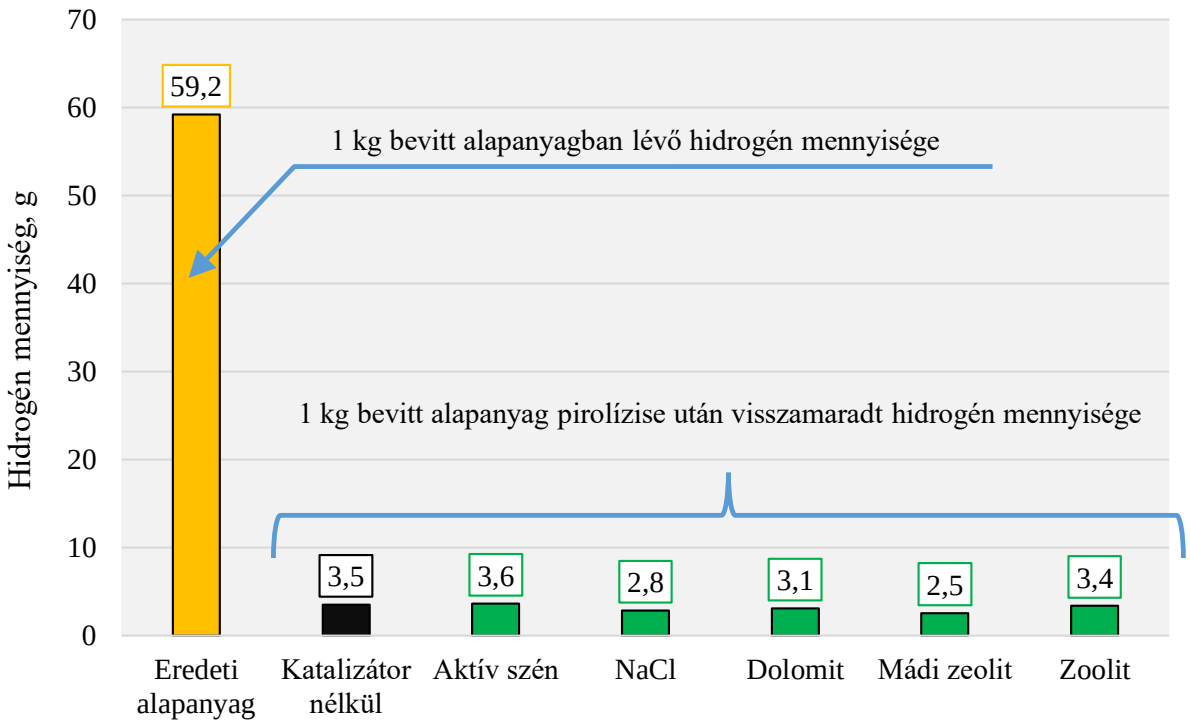
19. ábra. Az eredeti és a pirolízis után visszamaradt anyagok karbontartalma



20. ábra. Az eredeti és a pirolízis után visszamaradt anyagok hidrogéntartalma

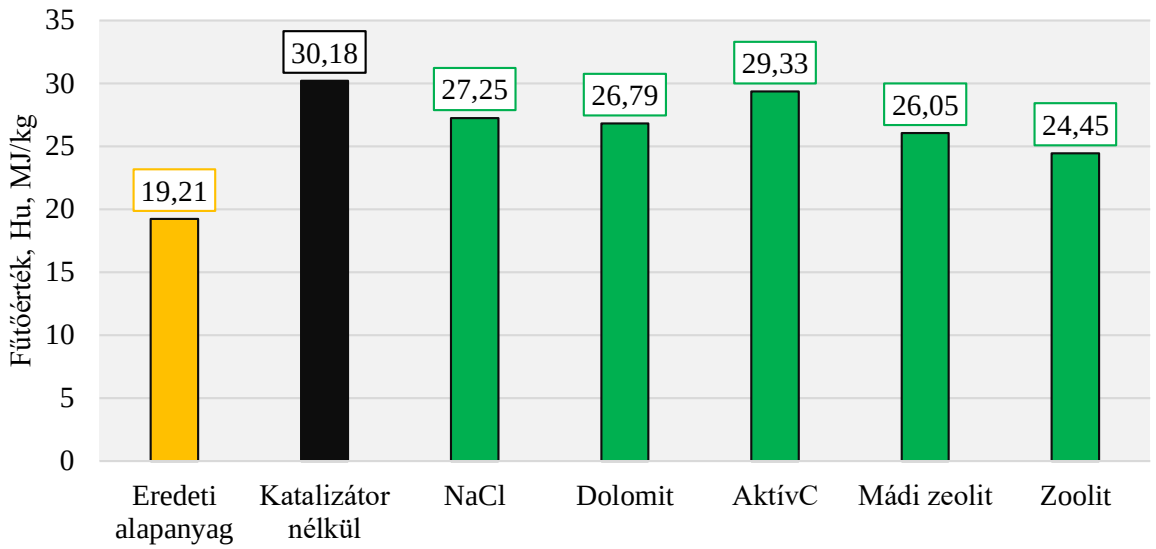


21. ábra. A bevitt és a pirolízis után visszamaradt karbon mennyisége



22. ábra. A bevitt és a pirolízis után visszamaradt hidrogén mennyisége

A 21-22. ábrák esetén látható, hogy mind a kg-ra vonatkoztatott karbon, mind pedig a hidrogéntartalom jelentősen lecsökken. A mádi zeolit alkalmazásával értük el a legalacsonyabb karbontartalmat, ez bizonyult a leghatékonyabb katalizátornak.



23. ábra. Az eredeti és a pirolízis után visszamaradt anyagok fűtőértéke

A reaktorban visszamaradt anyagok fűtőértéke (23. ábra) alapján a keletkező pirolízis koksz kiváló fűtőanyag, ipari méretekben történő megvalósítás során alkalmas lehet a reaktor fűtéséhez használt tüzelőanyag kiegészítésére, illetve magas karbontartalma miatt egy további lépcsőben elgázosítási alapanyagként is felhasználható lehet, mely folyamatnak is magas szén-dioxid és hidrogéntartalmú szintézisgáz az eredménye.

7. TOVÁBBI CÉLOK

TDK dolgozatom folytatásaként tervezem a kiválasztott katalizátorokat külön katalizátor feltétben másodlagos katalizátorként alkalmazni, ezáltal a keletkező folyadék szénhidrogén tartalma is részben vagy teljes egészében hidrogénné és szén-monoxiddá alakítható. Emellett tervezem a katalizátorok szemcseméretének hatását is megvizsgálni.

ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatom célja az volt, hogy találjak egy olcsó, megfelelően használható katalizátort a pirolízis kísérleteinkhez, amellyel megnövelhető a gázhozam lehetőleg úgy, hogy a képződő folyadék fázis mennyisége ne növekedjen, esetleg csökkenjen. A kísérletekhez aktív szenet,

konyhasót, kétféle zeolitot és dolomitot használtam, melyekkel kapcsolatban a következőket tapasztaltam:

- a két zeolit és a dolomit növelte a gázhozamot;
- a dolomit alkalmazása esetén jelentős mértékű szén-monoxid növekedés tapasztalható, míg az aktív szén alkalmazása esetén a szén-monoxid mennyisége csökkent;
- a mádi zeolit és az aktív szén alkalmazása csökkentette a gáz szénhidrogéntartalmát, a többi növelte;
- a képződő gázok fűtőértéke minden esetben növekedett;
- a mádi zeolit esetén volt a legjobb az alapanyag konverziója, ugyanis ez esetben maradt vissza a reaktorban a legkevesebb szilárd anyag, képződött a legtöbb gáz, és legkevesebb folyadék;
- a reaktorban visszamaradt anyag karbontartalma is a mádi zeolit alkalmazása esetén volt a legalacsonyabb.

Mindezek alapján a mádi zeolit alkalmazása lehet a legjobb megoldás az ételmaradékot és fát tartalmazó biomassza hulladék katalitikus pirolíziséhez.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

"A tanulmány/kutató munka a TÁMOP-4.2.2. B-15/1/KONV-2015-0003 jelű projekt részeként, Szechenyi2020 program keretében az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg."

Továbbá ez úton szeretnék köszönetet mondani Dr. Géber Róbertnek az előkészített dolomit mintáért.

IRODALOMJEGYZÉK

[1] Czupy Imre, Vágvölgyi Andrea: Mezőgazdasági (növénytermesztés, állattartás, erdészeti) hulladékok kezelése és hasznosítása, online hivatkozás, megtekintve: 2015. 09.11. http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0021_Mezogazdasag_hulladekai/ch08.html

[2] Szépvölgyi Marianna, Kotsis Levente, Marosvölgyi Béla: Biomassza alapú pirolízis gázok katalitikus bontása. 2003. Online hivatkozás, megtekintve: 2015. 09. 10. http://vikkk.vein.hu/publix/cikkek2003marcius/mkn2003marianncikk.pdf

[3] C1-kémia. Online hivatkozás, megtekintés dátuma: 2015. 09. 11. http://www.muszeroldal.hu/assistance/c1kemia.pdf

[4] Jessica Ebert is a Biomass Magazine, Syngas http://syngastek.org/biocomposites/

[5] Biomassza alapú pirolízis gázok katalitikus bontása **S**zépvölgyi Marianna, Kotsis Levente, Marosvölgyi Béla, Veszprémi Egyetem, Vegyipari Műveleti Tanszék Nyugat-Magyarországi Egyetem, Energetikai Tanszék. Online hivatkozás, megtekintés dátuma: 2015. 10. 11. http://vikkk.vein.hu/publix/cikkek2003marcius/mkn2003marianncikk.pdf

[6] Continuous Automated Pyrolysis Rig Tony Nekut, Ithaca, NY, April 19, 2008. Online hivatkozás, megtekintés dátuma: 2015. 09. 25. http://gasifiers.bioenergylists.org/nekutpyrolyzer0408

[7] Berecz Endre: Kémia műszakiaknak. Tankönyvkiadó, Budapest, 1991.

[8] Rékasi Szabina: Biomassza energetika. XIII. Országos Felsőoktatási Környezetudományi Diákkonferencia 2012. Online hivatkozás, megtekintés dátuma: 2015. 11. 01. http://www.ofkd.uni-pannon.hu/uploaded/papers/152/rekasi_szabina_biomassza_energetika_fa_alapu_hulladekok_hasznositasa_pirolizissel.pdf

[9] Simon Eibnera, Francois Brousta, Joël Blina, Anne Julbec: Catalytic effect of metal nitrate salts during pyrolysis of impregnated biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 113 (2015) 143–152.

[10] Bo Zhang, Zhaoping Zhong, Min Min, Kuan Din, Qinglong Xie, Roger Ruan: Catalytic fast co-pyrolysis of biomass and food waste to produce aromatics: Analytical Py–GC/MS study. Bioresource Technology 189 (2015) 30–35.

[11] Su Shiung Lam, Rock Keey Liew, Chin Kui Cheng Howard A. Chase: Catalytic microwave pyrolysis of waste engine oil using metallic pyrolysis char. Applied Catalysis B: Environmental 176–177 (2015) 601–617.

[12] Güray Yildiz, Frederik Ronsse, Robbie Venderbosch, Ruben van Duren, Sascha R.A. Kersten, Wolter Prins: Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood. Applied Catalysis B: Environmental 168-169 (2015) 203–211.

[13] Haili Liu, Xiaoqian Maa, Longjun Li, ZhiFeng Hua, Pingsheng Guo, Yuhui Jiang: The catalytic pyrolysis of food waste by microwave heating. Bioresource Technology 166 (2014) 45–50

[14] Zhifeng Hu, Xiaoqian Ma, Longjun Li, Jie Wu: The catalytic pyrolysis of microalgae to produce syngas. Energy Conversion and Management 85 (2014) 545–550.

[15] Hongwei Wua, Xiaojiang Lia, Jun-ichiro Hayashib, Tadatoshi Chibab, Chun-Zhu Lia: Effects of volatile–char interactions on the reactivity of chars from NaCl-loaded Loy Yang brown coal. Fuel 84 (2005) 1221–1228.

[16] Obid Tursunov: A comparison of catalysts zeolite and calcined dolomite for gas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW). Ecological Engineering 69 (2014) 237–243.

[17] Esélyt az életnek, online hivatkozás, megtekintve: 2015. 09. 14. http://www.elelmiszerbank.hu/hu/projektjeink/eselyt_az_etelnek.html?gclid=CjwKEAjwpPCuBRDris2Y7piU2QsSJAD1Qv7B8QlkzMxh3ZrFFmFqnyrUI0BDkdZPNBgvbCygFv5yGhoCe5nw_wcB#.VfbDMBHtlBf

[18] Élelmiszer hulladékok begyűjtése és hasznosítása. Hulladékból termék. http://kornyezetbarat.hulladekboltermek.hu/hulladek/hulladekfajtak/olaj/

[19] ZOOLIT-UNIVERSAL. Online hivatkozás, megtekintés dátuma: 2015. 11. 05. http://www.petdrogeria.hu/web/node/65

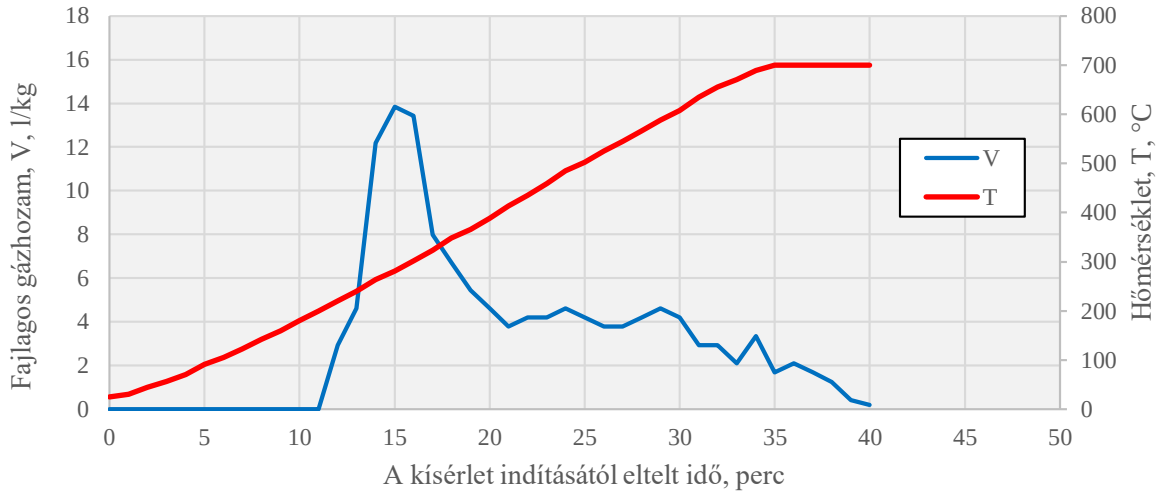
[20] Nagy Gábor, Woperáné Dr. Serédi Ágnes: Étkezdei hulladékok pirolízise. Energiagazdálkodás. 56. évfolyam 2015. 1-2. szám.

[20] Heating value of gases from biomass gasification. Report prepared for: IEA Bioenergy Agreement, Task 20 - Thermal Gasification of Biomass Lars Waldheim, Torbjörn Nilsson TPS Termiska Processer AB May 2001. Online hivatkozás, megtekintés dátuma: 2015. 10. 19.
http://www.ieatask33.org/app/webroot/files/file/publications/HeatingValue.pdf

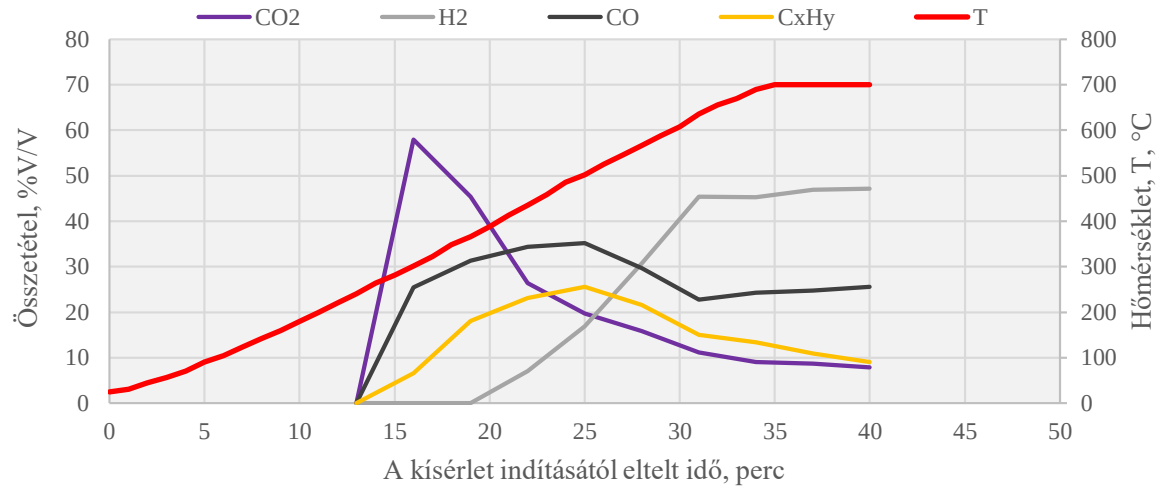
MELLÉKLETEK

1. melléklet. Katalizátor nélküli kísérlet

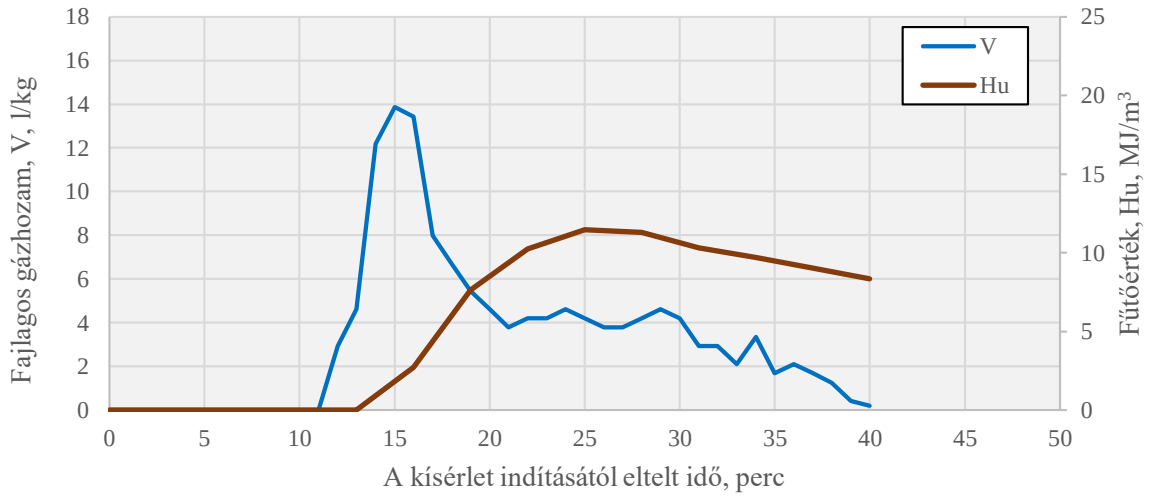
A fajlagos gázhozam és a kemencehőmérséklet alakulása a kísérlet során



A fontosabb gázkomponensek mennyiségének változása a kísérlet során

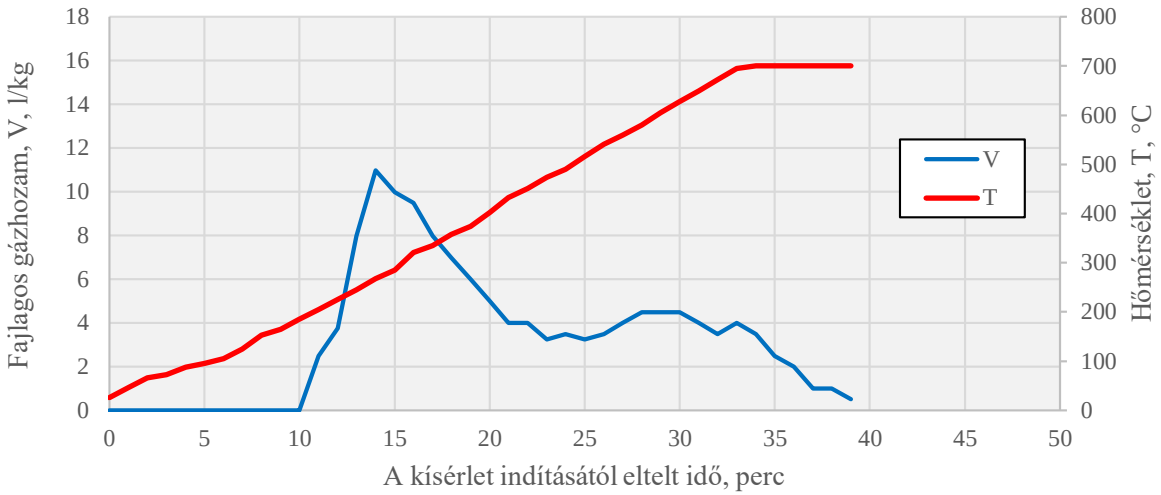


A fajlagos gázhozam és a fűtőérték alakulása a kísérlet során

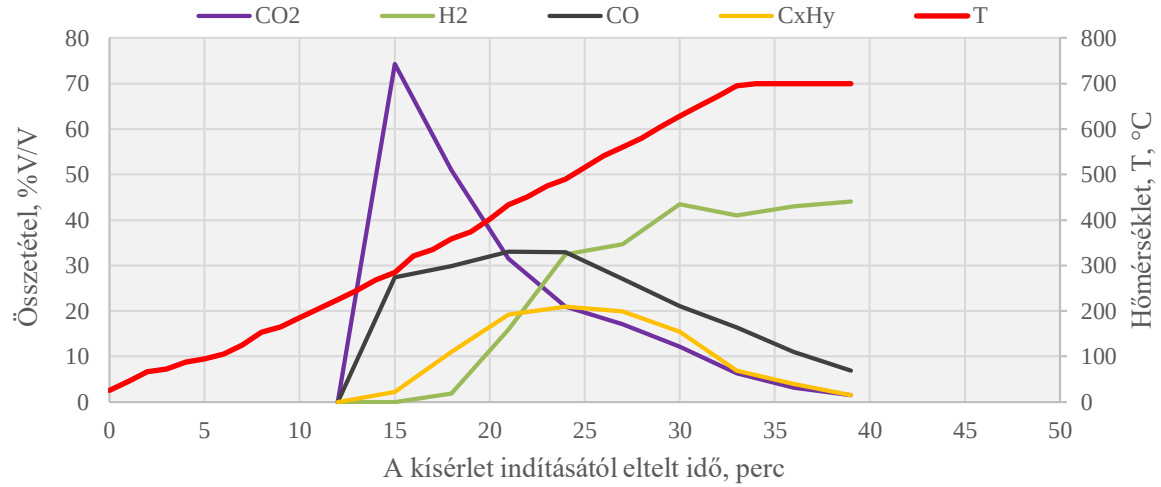


2. melléklet. Az aktív szén adagolás hatása

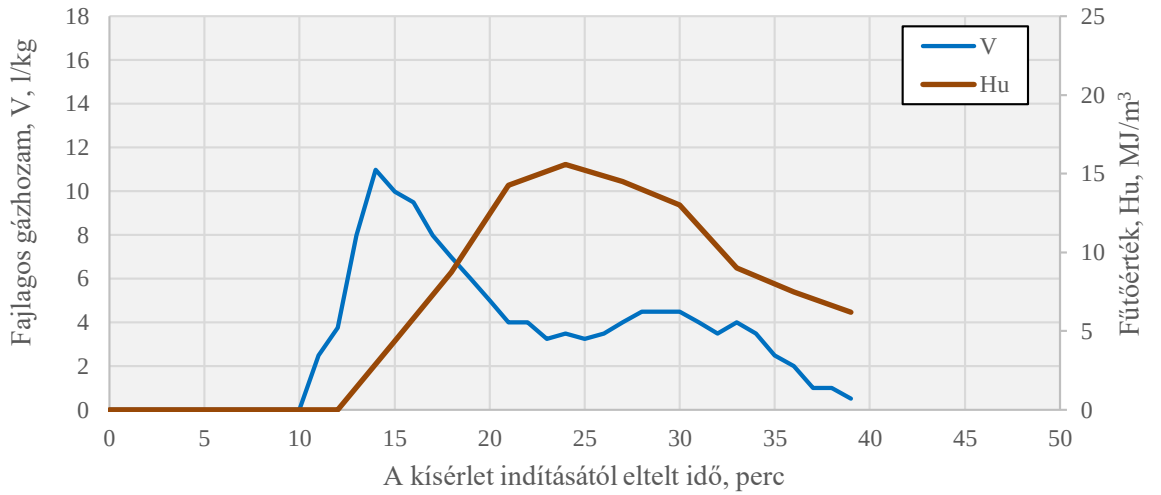
A fajlagos gázhozam és a kemencehőmérséklet alakulása a kísérlet során



A fontosabb gázkomponensek mennyiségének változása a kísérlet során

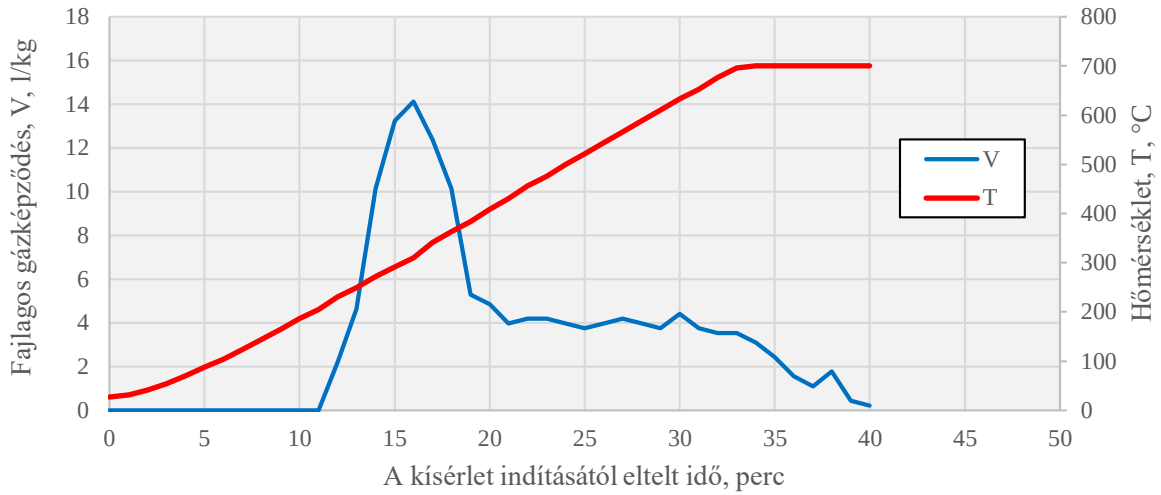


A fajlagos gázhozam és a fűtőérték alakulása a kísérlet során

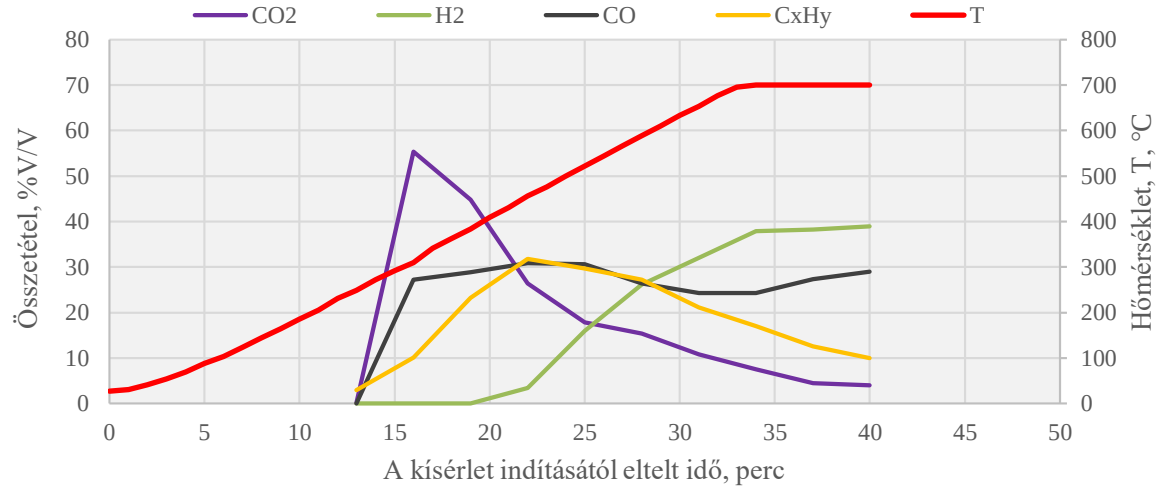


3. melléklet. A NaCl adagolás hatása

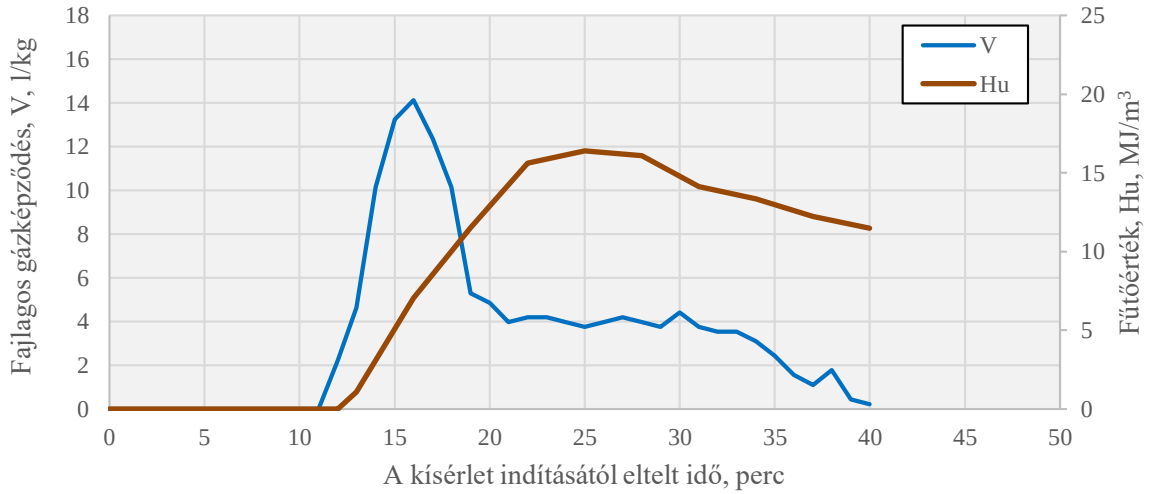
A fajlagos gázhozam és a kemencehőmérséklet alakulása a kísérlet során



A fontosabb gázkomponensek mennyiségének változása a kísérlet során

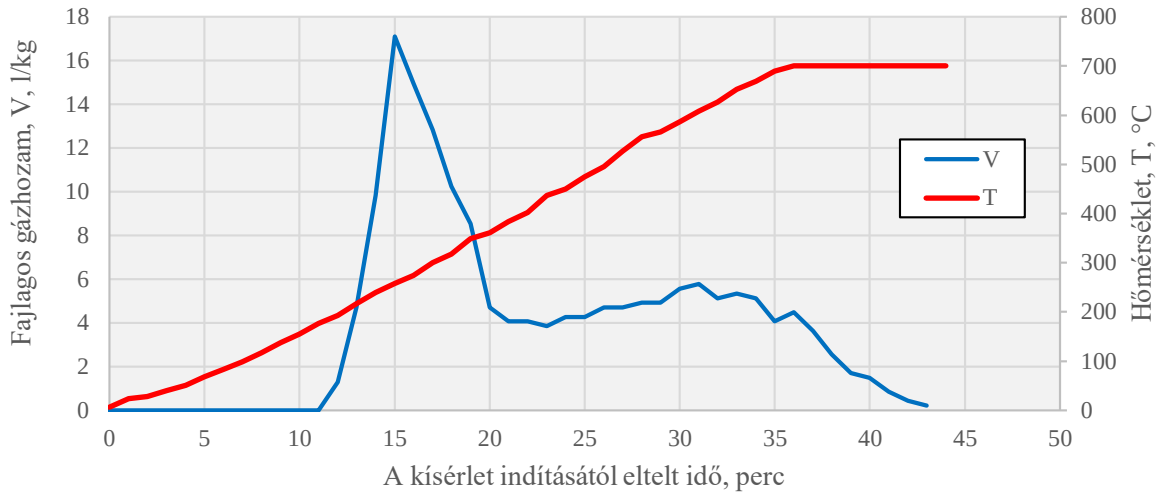


A fajlagos gázhozam és a fűtőérték alakulása a kísérlet során

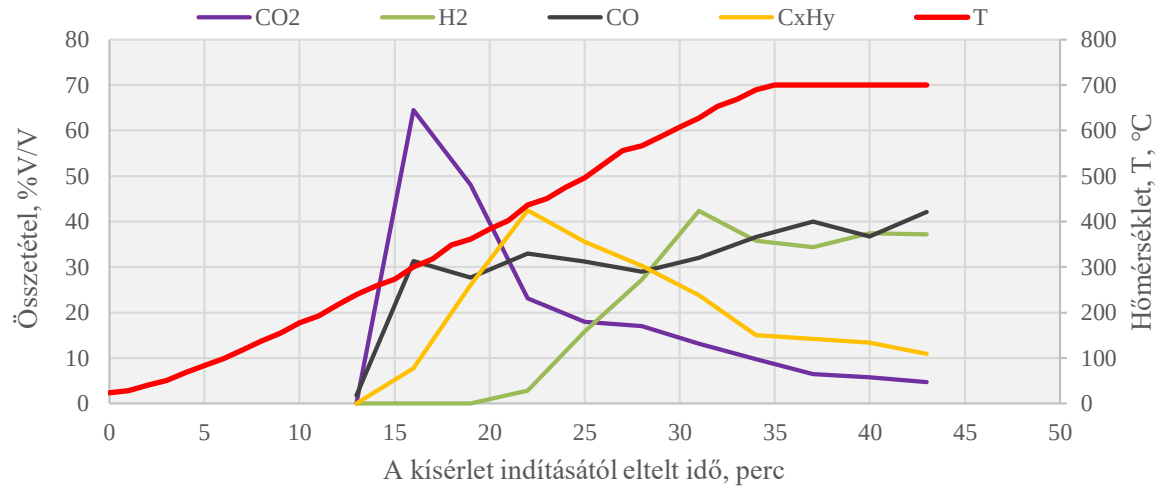


4. melléklet. A dolomit adagolás hatása

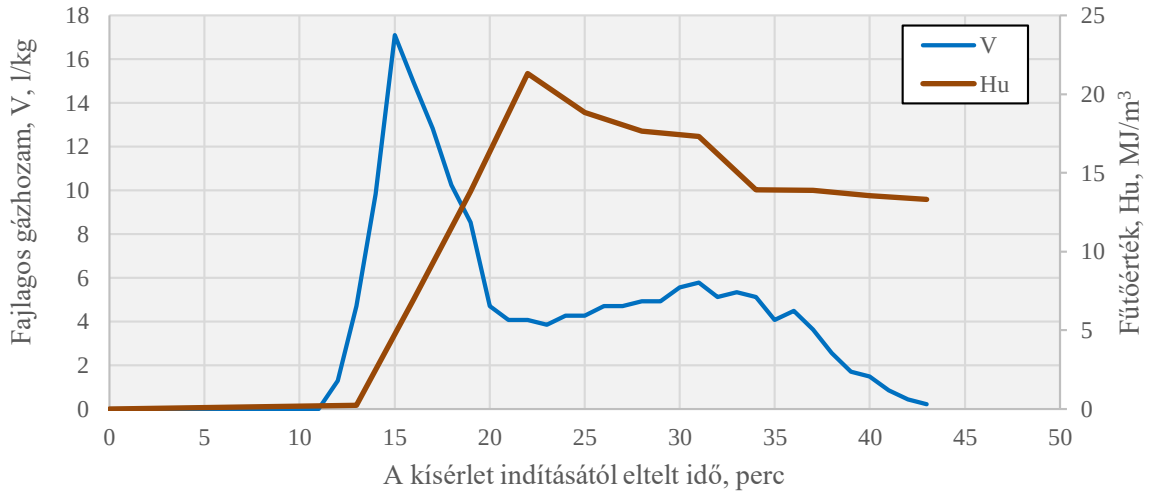
A fajlagos gázhozam és a kemencehőmérséklet alakulása a kísérlet során



A fontosabb gázkomponensek mennyiségének változása a kísérlet során

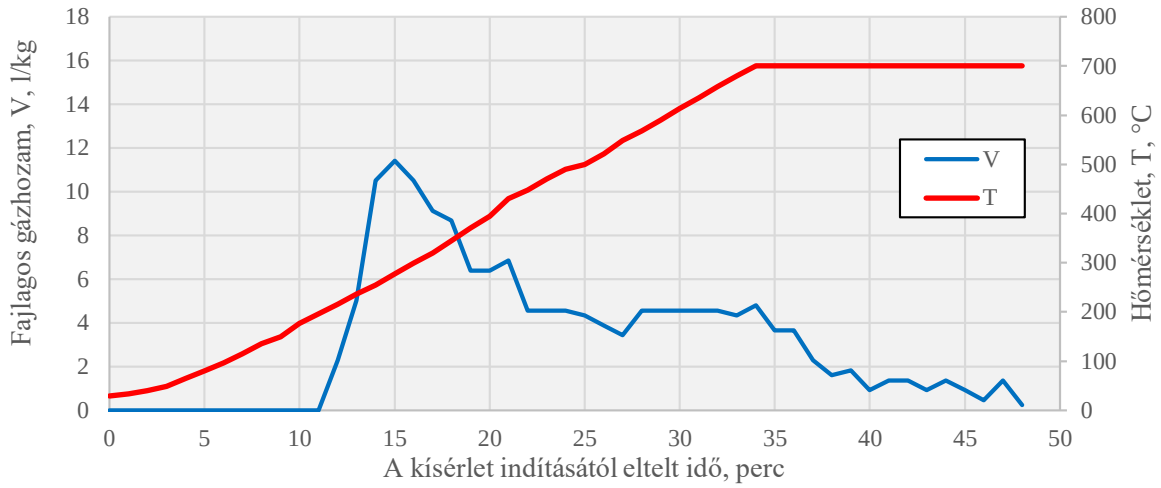


A fajlagos gázhozam és a fűtőérték alakulása a kísérlet során

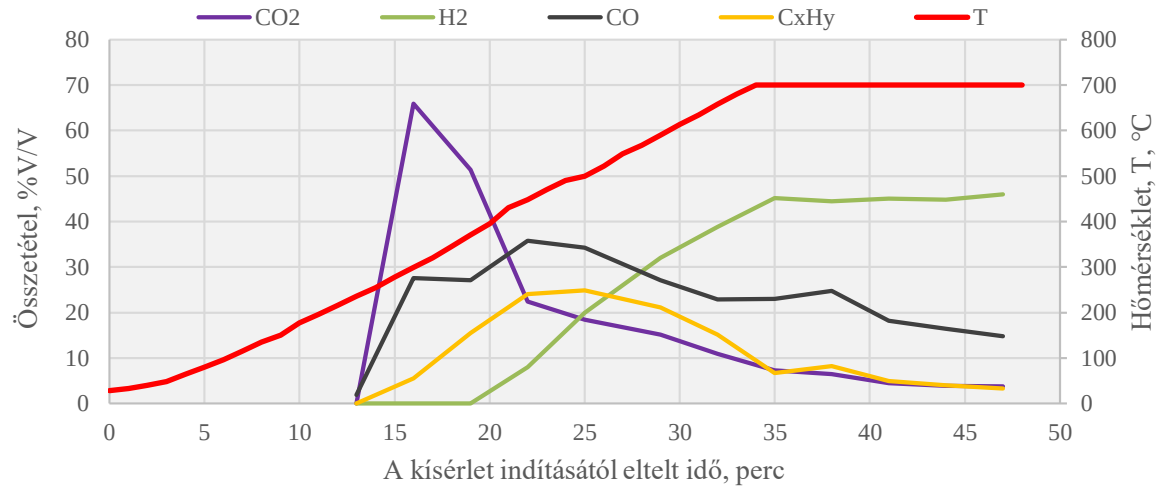


5. melléklet. A mádi zeolit adagolás hatása

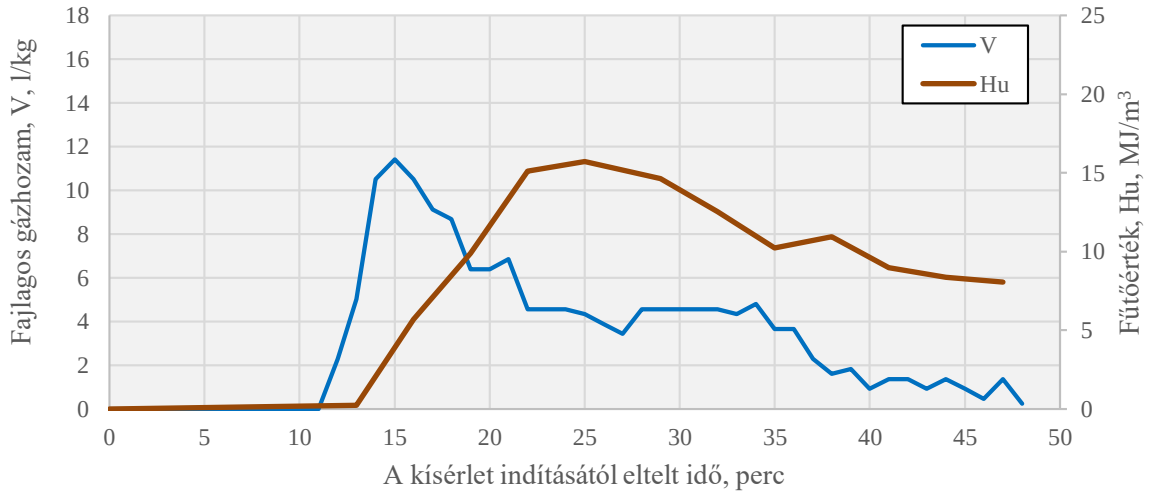
A fajlagos gázhozam és a kemencehőmérséklet alakulása a kísérlet során



A fontosabb gázkomponensek mennyiségének változása a kísérlet során

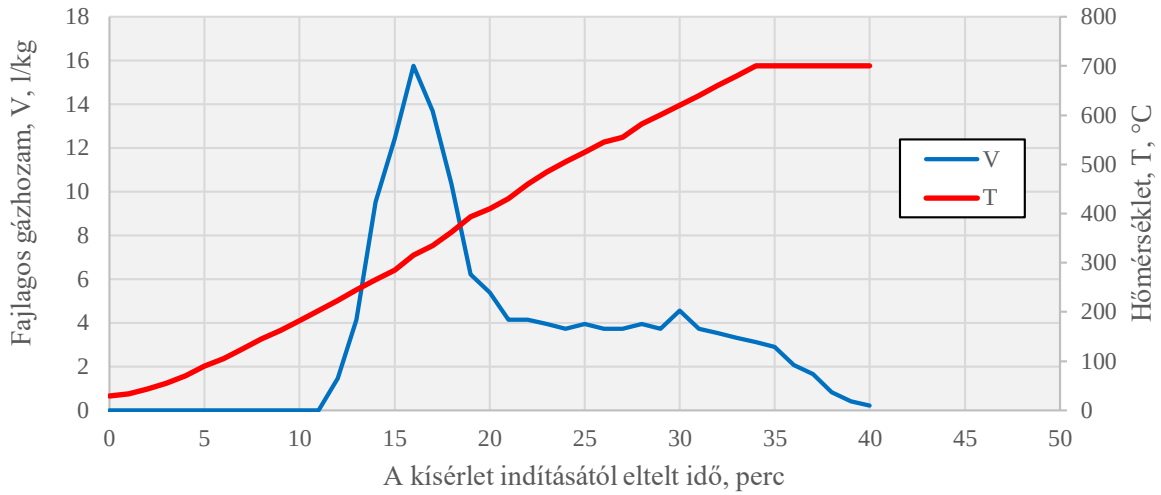


A fajlagos gázhozam és a fűtőérték alakulása a kísérlet során

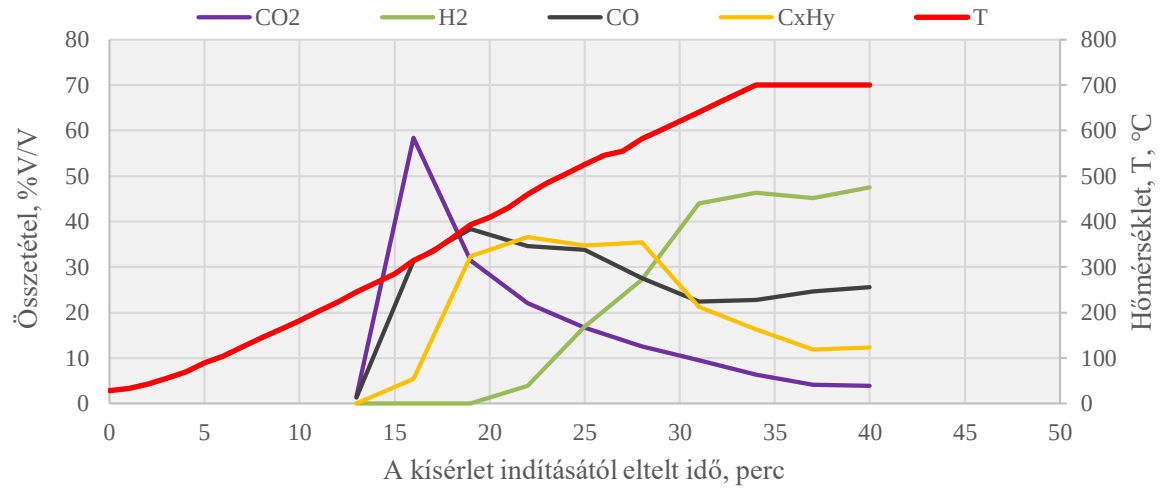
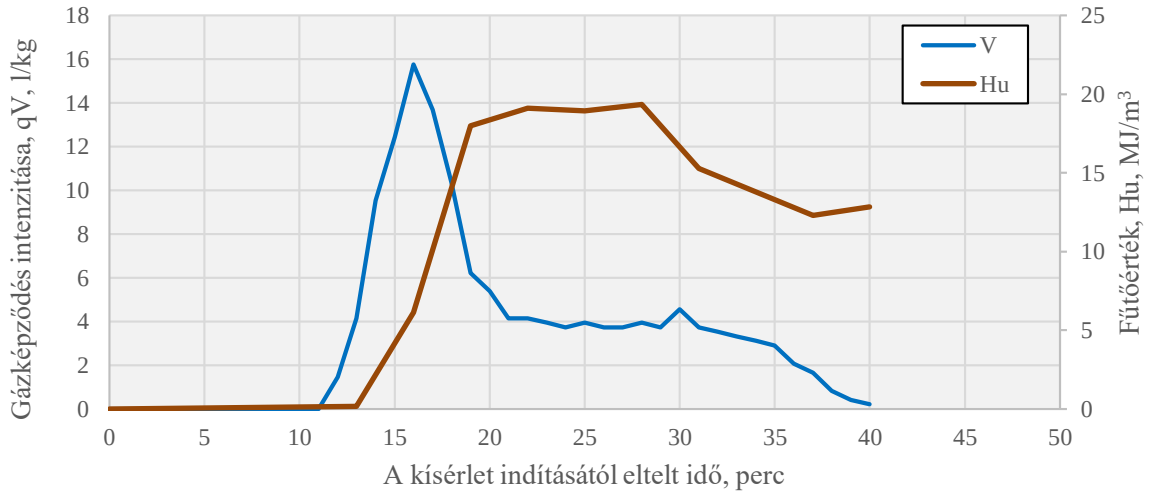


6. melléklet. A zoolit adagolás hatása

A fajlagos gázhozam és a kemencehőmérséklet alakulása a kísérlet során



A fontosabb gázkomponensek mennyiségének változása a kísérlet során



A fajlagos gázhozam és a fűtőérték alakulása a kísérlet során