



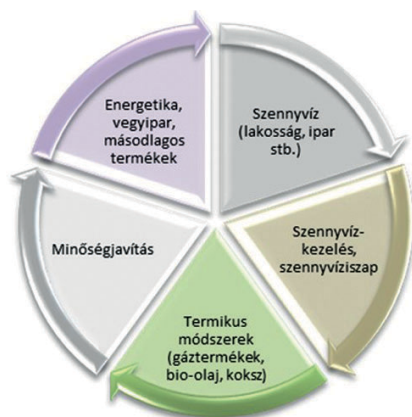
Tomasek Szabina – Miskolczi Norbert

Pannon Egyetem MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Szennyvíziszapok újrahasznosítása termokémiai módszerrel

Bevezetés

A világ népességének növekedésével és az életszínvonal javulásával a települési szennyvíziszapok mennyisége évről évre egyre nagyobb. Szárazanyagra vonatkoztatva évi 23 millió tonna szennyvíziszap keletkezik, melyből közel 6 millió tonna égetésre, 9 millió tonna lerakásra kerül [1]. A szennyvíziszapok kezelésére az égetésen és a lerakáson kívül elterjedten alkalmazzák még a mezőgazdasági hasznosítást és a komposztálást is [2]. A lerakás és a mezőgazdasági hasznosítás jelentősen növeli a környezetbe irányuló nitrogén, foszfor, nehézfémek és különféle kórokozók (pl. baktériumok, vírusok) emisszióját, ahogyan az égetés során is felmerülhetnek emissziós problémák. Emellett fontos megemlíteni a szennyvíziszapok nagy nedvességtartalmát (szárítást megelőzően > 30%) és alacsony fűtőértékét (8–25 MJ/kg) is [3]. A káros hatások kiküszöbölésére ígéretes megoldás lehet a szennyvíziszapok pirolízise, melynek során a szennyvíziszapban jelen lévő biológiailag is káros anyagok a magas hőmérséklet hatására elpusztulnak, a lipidek, a poliszacharidok, a proteinek és a szénhidrátok bomlása révén pedig olyan gáz- és cseppfolyós halmazállapotú termékek keletkeznek, melyek – minőségjavítást követően – bevonhatók a Fischer–Tropsch- és metanolszintézisekbe vagy a motorhajtóanyag-keverőkomponensek egyéb előállítási folyamataiba. A pirolízis szilárd maradéka esetében a szorbensként, katalizátorként vagy talajjavítóként történő alkalmazásnak lehet létjogosultsága [4, 5]. Az **1. ábra** a szennyvíziszap termikus módszerekkel történő kezelésének lehetséges megoldását mutatja a körforgásos gazdaság szempontjából.



1. ábra. A szennyvíziszap termikus hasznosítása a körforgásos gazdaság figyelembevételével

Szennyvíziszapok pirolízise

A szennyvíziszapok pirolízise bonyolult kémiai reakciók sorozata. A főreakciók a 200–600 °C hőmérséklet-tartományban játszód-

nak le: előbb a lipidek és a poliszacharidok ($T = 200\text{--}400\text{ °C}$), magasabb hőmérsékleten ($T = 400\text{--}600\text{ °C}$) pedig a kevésbé reaktív, nagyobb molekulatömegű komponensek (pl. proteinek, szénhidrátok) inert atmoszférában végbemenő bomlása révén. A szennyvíziszapban az említett alkotókon kívül szervesetlen vegyületek (pl. karbonátok) is jelen lehetnek. Utóbbiak hőbomlása azonban 600 °C feletti hőmérséklettel jellemezhető [6].

Az alapanyag és a műveleti paraméterek hatása a szennyvíziszapok pirolízisére

A pirolízis hozamszerkezetét és a keletkező termékek összetételét az alapanyag összetétele és a hőbomlási folyamat során alkalmazott műveleti paraméterek (hőmérséklet, reakcióidő, fűtési sebesség, nyomás, katalizátor) is befolyásolják [7–10].

Az alapanyag vonatkozásában elmondható, hogy a szennyvíz eredete és kezelési módszere nemcsak az iszapszerű maradék szerves és szervesetlen tartalmát, hanem a hamu, a fix karbon és az illékony komponensek mennyiségét is befolyásolja [7]. A szennyvíziszaphoz kevert egyéb anyagok (pl. biomassa, műanyag) szintén hatással vannak a lejátszódó folyamatokra és a kapott termékekre. A szennyvíziszap és a biomassa együttes pirolízisekor a hígító hatás mellett – például az első bomlási lépcső hőmérsékletét ($T = 200\text{--}400\text{ °C}$) csökkentő, nagyobb gázhozamot eredményező – „szinergikus” hatások is érvényesülhetnek [11]. Polietilénnel lefolytatott együttes pirolízis esetén szintén igazolható a két komponens egymásra gyakorolt előnyös hatása [12].

A műveleti paraméterek közül a hőmérsékletnek kulcsfontossága van. A magasabb hőmérsékletek elősegítik a gáztermékek keletkezését és nagyobb hidrogéntartalmú gázfrakciót eredményeznek. Ezenkívül hozzájárulhatnak a jelentősebb mértékű kokszt keletkezéséhez is [8, 13].

A reakcióidőnek a másodlagos reakciók lejátszódása szempontjából van jelentős hatása a termékekre. Mivel rövid reakcióidőknél nincs elegendő idő a másodlagos reakciók végbemenetelére és a molekulafragmentumok összekapcsolódására, így rövidebb tartózkodási időknél a folyadéktermék mennyisége a meghatározó [14].

A nagy fűtési sebességek az illékony termékek mennyiségét növelik. Fontos azonban megjegyezni, hogy a nagy fűtési sebességek általában rövid reakcióidővel párosulnak, ezért a folyadékhozam is nagyobb [13].

A nyomás hatásáról viszonylag kevés információ áll rendelkezésre. Ennek oka, hogy a pirolíziskísérleteket döntő többségében atmoszférikus nyomáson folytatják le, és csak ritkább esetben vizsgálják az atmoszférakülső eltérő nyomások termékhozamokra és termékösszetételre gyakorolt hatásait. A nyomás nö-



	Szakaszos	Állóágyas	Fluid	Forgódobos	Csőreaktor	Különleges
Alapanyag-előkészítés	alacsony	közepes	szigorú előírások	alacsony	közepes	közepes
Alapanyag-variabilitás	nagy	közepes	kismértékű	nagy	közepes	alacsony-közepes
Kapacitás	alacsony-közepes	közepes	nagy	alacsony-közepes	közepes-nagy	közepes-nagy
Jellemző hőmérséklet-tartomány	< 650 °C	< 650 °C	< 1000 °C	< 650 °C	< 600 °C	< 1500 °C
Jellemző nyomás-tartomány	atmoszférikus, vákuum, túlnyomás	atmoszférikus	atmoszférikus, kis túlnyomás	atmoszférikus	atmoszférikus	reaktortípus függő
Flexibilitás	közepes	kicsi	kicsi-közepes	nagy	nagy	nagy
Bonyolultság	kevésbé	közepes	nagyon	közepes	közepes	közepes, nagyon

1. táblázat. A különböző reaktortípusok főbb jellemzői

velése a nehezebb folyadéktermékek keletkezését segíti elő, a nyomás csökkentése pedig kedvezőbb összetételű gázterméket eredményez [9].

A hozamszerkezet és a keletkezett termékek összetételének befolyásolására katalizátorok (pl. alumínium-oxid, szilícium-oxid, zeolitok stb.) is alkalmazhatók. A katalizátorok alkalmazása azonban több kérdést is felvet, mert az előnyök mellett nehézségekkel is számolni kell, ilyen például a jelentős költségigény vagy a nehézkes visszanyerés és regenerálás [10].

A szennyvíziszap-pirolízis reaktora

A szennyvíziszap-minták pirolízisét a műanyag- és biomassza-hulladékok pirolíziséhez hasonló reaktorkonstrukciókban (pl. szakaszos vagy folyamatos működésűek, állóágyas, mozgóágyas vagy fluid rendszerűek, termikus vagy termo-katalitikus elven működőek) végzik. Az 1. táblázat a különböző reaktortípusok jellemző működési paramétereit foglalja össze. A *szakaszos reaktorok (batch)* a legegyszerűbb reaktorkialakítások a pirolitikus folyamatok megvalósítására. Előnyük, hogy a kapacitást tekintve flexibilisek, illetve hogy nincs komolyabb megkötés az alapanyagok összetételével, szemcseméretével és tisztaságával kapcsolatban. Hátrányuk, hogy a jobb hőátadási és gazdasági jellemzők elérése céljából a reaktorban lévő anyagot kevertetni kell, valamint hogy a bomlási folyamatok elősegítésére alkalmazott katalizátor nem visszanyerhető [15,16].

Az *állóágyas reaktorok* általában függőleges áramlásúak, melyekben az adott térfogatú áramlást valamilyen inert gáz alkalmazásával biztosítják. Az állóágyas reaktorok hőtehetetlensége és érintkezési felülete jellemzően nagy. A nagy hőtehetetlenség miatt általában kis fűtési sebességeket alkalmaznak, de még így sem biztosítható a konstans hőmérséklet a reaktor és az állóágy minden pontjában. Emiatt a műveleti egységben lejátszódó hőbontási reakciók különbözőek, így azok különböző termékmenyiséget és összetételt eredményeznek [15,16]. A *fluidágyas reaktorokban* a részecskék lebegnek, ezáltal kedvezőbbek a keveredési és hőátadási folyamatok. A hőmérséklet-eloszlás egyenletesebb, valamint a lejátszódó reakciók és a termékösszetétel is jobban kontrollálható. További előny, hogy a fluidágyas reaktorok katalizátorai könnyebben visszanyerhetők és regenerálásuk is lehetséges. Másrésről viszont jelentős lehet a porterhelés, ami miatt külön ciklon- és tisztítórendszert kell az eljárásba beépíteni [16–18].

A *forgódobos reaktorok* hengergeometriával rendelkeznek. Fekvő elrendezésűek, és középvonaluk mentén forgatják őket. A jobb hőátadás érdekében a reaktorban nemritkán hőhordozó közegeket és/vagy katalizátort helyeznek el. A palástfelületen esetlegesen elhelyezett terelőelemek szintén a jobb hőátadást hivatottak elősegíteni. A konstrukció nagy előnye, hogy alkalmazásával jelentősen csökkenthető az alapanyag-előkészítés költsége, alkalmazhatóságának másrésről viszont határt szab a fűtőfelület és az alapanyag kedvezőtlen aránya [16, 19].

A reaktorok másik nagy csoportját a *csőreaktorok* alkotják. A *csigás csőreaktorok* folyamatos műveleti egységek, melyekben a jobb energetikai tulajdonságok elérésére egy keverőelem (csiga) is van. A csiga az alapanyag továbbítását biztosítja, továbbá a csigával lehet szabályozni a reaktorban lévő alapanyag tartózkodási idejét is. Az ilyen típusú reaktorokban legfeljebb 5–10%-nyi katalizátor keverhető az alapanyaghoz, különben adagolási problémák lépnek fel. További hátrány, hogy az alapanyaghoz kevert katalizátor nem, vagy csak nagyon körülményesen nyerhető vissza [16]. A csőreaktorok ejtőcsöves kialakításúak is lehetnek. Az ilyen konstrukciónál a reaktor tetején beadagolt alapanyag a reaktor alja felé mozog. A szilárd maradék a reaktor alján távozik, az illékonyabb termékek a reaktor tetején vehetők el [16].

A szennyvíziszapok pirolízise *különleges reaktorokban* (pl. mikrohullámú reaktorok, vákuum-, plazma- vagy Curie-pont-reaktorok) is lefolytatható. A felsorolt reaktorok viszonylag új típusok. Kifejlesztésük és alkalmazásuk legfőbb hajtóereje az energetikai költségek csökkentése és a hagyományos reaktorkonstrukciók alkalmazási hátrányainak kiküszöbölése [20, 21].

A szennyvíziszap-pirolízis termékei

A szennyvíziszapok hőbomlása általában 5–40% gáztermék keletkezését eredményezi [22, 23]. A gáztermék a kén- és nitrogéntartalmú szennyezőkön (pl. NH₃, HCN, H₂S, COS, CS₂, merkaptánok) kívül főként hidrogént, szén-monoxidot, szén-dioxidot és szénhidrogéneket tartalmaz. A hidrogén- és szén-monoxid-tartalmak jellemzően 10–30% közöttiek. A két komponens egymáshoz viszonyított aránya megközelítőleg egy. A metán koncentrációja az esetek döntő többségében 10% alatti, a szén-dioxid részaránya azonban elérheti, sőt meg is haladhatja az 50%-ot [3, 22, 23].

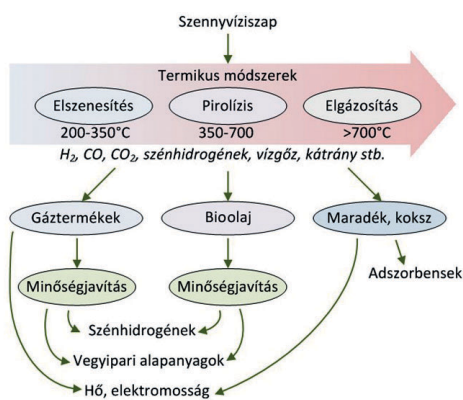
A hőbomlási folyamatban cseppfolyós (hozam: 16–40%) és szilárd halmazállapotú termékek (hozam: 20–70%) is keletkeznek.



A cseppfolyós termék (ún. *bioolaj*) több száz szerves vegyületet, n-alkánokat, n-olefineket, aromás szénhidrogéneket, nitrogén- és kén-tartalmú vegyületeket, karbonsavakat, ketonokat, észtereket és szteroidokat tartalmazó, korrozív szerves folyadék, mely nemritkán 20–40% oxigén- és 10–78% nedvességtartalommal jellemezhető [24, 25]. A szénszerű maradék (ún. *bioszén*) szintén komplex összetételű. Abban aromás szénhidrogének, nitrogén- és kénvegyületek, továbbá a talaj számára értékes tápanyagok (pl. N, P, K, Ca, Fe, Mg, Cu, Zn) is megtalálhatók. A felsorolt összetevőkön kívül a bioszénben nehézfémek (pl. As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se) is kimutathatók [26, 27].

A szennyvíziszap-pirolízis termékeinek minőségjavítása

A gáztermék esetében a minőségjavítás a szennyezők eltávolítását, valamint az összetétel kedvezőbb irányba történő módosítását (pl. a szintézisgáz H_2/CO molarányának beállítását) jelenti. A szennyezők eltávolítására alkalmasak lehetnek a hagyományos kőolajfinomítóknál évtizedek óta alkalmazott szorpció-szűrőszerek, a H_2/CO molarány beállítása pedig a víz-gáz shiftreakció lejárásával lehetséges [28, 29]. A hidrogéntartalom növelésének további módja lehet a pirolízis illékony termékgözeinek reformálása [30]. A 2. ábra a szennyvíziszap termikus átalakításával előállítható főbb termékeket és termékutakat mutatja.



2. ábra.
A szennyvíziszap termikus átalakításával nyerhető főbb termékek

A bioolaj felhasználásának leginkább magas oxigéntartalma szab határt. Az oxigéntartalmú vegyületek számos nemkívánt mellékreakció – pl. észterezés, félacetálok keletkezése aldehidekből, ketonokból és alkoholokból, aldolkondenzáció, fenol-aldehid reakciók, homopolimerizáció, gyantaképződés – lejátszódásához vezetnek. A nemkívánatos reakciókban keletkező termékek nemcsak növelik a bioolaj viszkozitását, hanem a korrózió mellett indíthatósági és tárolási stabilitási problémákat is okoznak [31]. Az oxigéntartalom csökkentésére a zsírsav-metil-észter (FAME) célú átészterezés mellett több kutatócsoport is a katalitikus hidrogénező minőségjavítást, azon belül is a hidrogéndonor oldószerek alkalmazását javasolta [32, 33]. Habár a donoroldószerek alkalmazása valamelyest javíthat az eljárás gazdaságosságán, hosszú távon nem jelent megoldást a problémára. Ezért érdemes lehet a szennyvíziszapok hőbontását az elgázosítás irányába elvinni.

A bioszén esetében – ahogyan a bevezetésben is már említettük – a szorbensként, katalizátorként vagy talajjavítóként történő alkalmazásnak lehet létjogosultsága. A szorbensként történő felhasználáshoz a bioszén fajlagos felületét kell megnövelni, valamint ki kell alakítani a megfelelő pórusszerkezetet és felületi funkció csoportokat [34]. A pórustér fogat növelése és a megfelelő pórus szerkezet kialakítása savoldatokkal végzett hamumentesítéssel, valamint fizikai és/vagy kémiai aktiválással lehetséges.

A fizikai aktiválás általában karbonizációt jelent, a kémiai aktiválás folyamatában pedig dehidratálási reakciók mennek végbe. Fizikai aktiváló szerként leggyakrabban a szén-dioxidot, a levegőt, a nitrogént, a vízgőzt és az oxigént alkalmazzák. A szén-dioxid alkalmazásakor főleg mikropórusok keletkeznek, a vízgőz alkalmazása pedig a mezopórusok keletkezése szempontjából előnyös. A kémiai aktiváló szerek közül a kálium-hidroxid alkalmazása a leggyakoribb [34, 35]. A bioszén ezenkívül alacsony költségek mellett képes a hőbontási folyamatokat is katalizálni, továbbá felhasználható a bioolaj nitrogén- és oxigéntartalmú vegyületeinek átalakítására is [36, 37].

Köszönetnyilvánítás. „A 2019-2.1.13-TÉT_IN_2020-00071 számú projekt az Innovációs és Technológiai Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a 2019-2.1.13-TÉT_IN pályázati program finanszírozásában valósult meg.”

IRODALOM

- [1] S. Lee, Y.-M. Kim, M. Z. Siddiqui, Y.-K. Park, Environ. Pollut. (2021) 285, 117197.
- [2] M. Buta, J. Hubeny, W. Zielirski, M. Harnisz, E. Korzeniewska, Ecotoxicol. Environ. Saf. (2021) 214, 112070.
- [3] D. Fytili, A. Zabaniotou, Renew. Sustain. Energy. Rev. (2008) 12, 1, 116.
- [4] S. R. Naqvi, R. Tariq, M. Shahbaz, M. Naqvi, M. Aslam, Z. Khan, H. Mackey, G. McKay, T. Al-Ansari, Comput. Chem. Eng. (2021) 150, 107325.
- [5] Y. Xiao, A. Raheem, L. Ding, W.-H. Chen, X. Chen, F. Wang, S.-L. Lin, Chemosphere (2022) 278, 1, 131969.
- [6] S. S. A. Syed-Hassan, Y. Wang, S. Hu, S. Su, J. Xiang, Renew. Sustain. Energy. Rev. (2017) 80, 888.
- [7] T. Karayildirim, J. Yanik, M. Yuksel, H. Bockhorn, Fuel. (2006) 85, 10-11, 1498.
- [8] J. Alvarez, M. Amutio, G. Lopez, I. Barbarias, J. Bilbao, M. Olazar, Chem. Eng. J. (2015) 273, 173.
- [9] G. Qi, C. Li, Y. Mei, W. Xu, Y. Shen, X. Gao, J. Environ. Chem. Eng. (2020) 8, 5, 104452.
- [10] Z. Huang, L. Qin, Z. Xu, W. Chen, F. Xing, J. Han, J. Energy Inst. (2019) 92, 4, 835.
- [11] J. Alvarez, M. Amutio, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Fuel. (2015) 159, 810.
- [12] A. Zaker, Z. Chen, M. Zaheer-Uddin, J. Guo, J. Environ. Chem. Eng. (2021) 9, 1, 104554.
- [13] J. Akhtar, N. S. Amin, Renew. Sustain. Energy. Rev. (2012) 16, 7, 5101.
- [14] I. Fonts, A. Juan, G. Gea, M. B. Murillo, J. L. Sánchez, Ind. Eng. Chem. Res. (2008) 47, 15, 5376.
- [15] M. Olazar, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi, R. Aguado, J. Bilbao, J. Anal. Appl. Pyrolysis. (2009) 85, 359-365.
- [16] A. Soria-Verdugo: Wastewater Treatment Residues as Resources for Biorefinery Products and Biofuels, (2020) 8: p. 155-181.
- [17] M. Li, H. Wang, Z. Huang, X. Yuan, M. Tan, L. Jiang, Z. Wu, X. Qin, H. Li, Energ. Convers. Manage. (2020) 213, 112793.
- [18] B. M. Wagenaar, W. Prins, W. P. M. van Swaaij, Chem. Eng. Sci. (1994) 49, 24, 5109.
- [19] A. Zaker, Z. Chen, X. Wang, Q. Zhang, Fuel Process. Technol. (2019) 187, 84.
- [20] M. I. Jahirul, M. G. Rasul, A. A. Chowdhury, N. Ashwath, Energies. (2012) 5, 4952.
- [21] Q. Xu, S. Tang, J. Wang, J. H. Ko, Process Saf. Environ. Prot. (2018) 115, 49.
- [22] J. Moško, M. Pohořelý, S. Skoblia, Z. Beňo, M. Jeremiáš, Energies. (2020) 13, 16, 4087.
- [23] Y. Liu, R. Lin, Y. Man, J. Ren, Int. J. Hydrog. Energy. (2019) 44, 36, 19676.
- [24] E. Pokorna, N. Postelmans, P. Jenicek, S. Schreurs, R. Carleer, J. Yperman, Fuel (2009) 88, 8, 1344.
- [25] I. Fonts, M. Azuara, G. Gea, M. B. Murillo, J. Anal. Appl. Pyrolysis. (2009) 85, 1-2, 184.
- [26] J. Moško, M. Pohořelý, S. Skoblia, R. Fajgar, P. Straka, K. Soukup, Z. Beňo, J. Farták, O. Bičáková, M. Jeremiáš, M. Šyc, E. Meers, J. Anal. Appl. Pyrolysis. (2021) 156, 105085.
- [27] R. Chen, Q. Sheng, X. Dai, B. Dong, Fuel. (2021) 300, 121007.
- [28] D. Chiche, C. Diverchy, A.-C. Lucquin, F. Porcheron, F. Defoort, Oil Gas Sci. Technol. (2013) 68, 4, 707.
- [29] D. S. Newsome, Catal. Rev. Sci. Eng. (1980) 21, 2, 275.
- [30] N. Gao, K. Kamran, C. Quan, P. T. Williams, Prog. Energy Combust. Sci. (2020) 79, 100843.
- [31] J. Joseph, M. J. Rasmussen, J. P. Fecteau, S. Kim, H. Lee, K. A. Tracy, B. L. Jensen, B. G. Frederick, E. A. Stemmler, Energy Fuels. (2016) 30, 6, 4825.
- [32] V. K. Venkatakrishnan, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, R. Agrawal, Green Chem. (2015) 17, 178.
- [33] Z. Si, X. Zhang, C. Wang, L. Ma, R. Dong, Catalysts. (2017) 7, 6, 169.
- [34] S. Singh, V. Kumar, D. S. Dhanjal, S. Datta, S. Bhatia, J. Dhiman, J. Samuel, R. Prasad, J. Singh, J. Clean. Prod. (2020) 269, 122259.
- [35] Q. H. Lin, H. Cheng, G. Y. Chen, J. Anal. Appl. Pyrolysis. (2012) 93, 1-2, 113.
- [36] D. A. Buentello-Montoya, X. Zhang, J. Li, Renew. Sustain. Energy. Rev. (2019) 107, 399.
- [37] Z. Qiu, Y. Zhai, S. Li, X. Liu, X. Liu, B. Wang, Y. Liu, C. Li, Y. Hu, Waste Manage. (2020) 114, 225.