



## Fűtőolaj előállítása szennyvíziszapból és más rothadó hulladékból

*Az utóbbi időkben jelentős érdeklődés tapasztalható a szennyvíziszap alacsony hőmérsékleten (kb. 500 °C-on), oxigénmentes közegben végzett termokémiai elbontásával, pirolízisével előállítható fűtőolaj iránt. Az eljárás gazdasági és környezeti előnyei még fokozhatók települési szilárd hulladékok rohasztható részének hozzákeverésével. Az így kapott olaj tulajdonságai közel állnak a dízelolajéhoz, a melléktermékként keletkező szén és nem kondenzálódó gáz pedig elégetve a kiinduló nyersanyag szárítására és előmelegítésére hasznosítható.*

---

Tárgyszavak: szennyvíziszap; települési szilárd hulladék; pirolízis; olaj.

---

Az utóbbi időben jelentős érdeklődés tapasztalható a szennyvíziszap alacsony hőmérsékleten (kb. 500 °C-on), oxigénmentes közegben végzett termokémiai elbontásával előállítható fűtőolaj – mint a hulladékok mennyiségének csökkentésére, illetve hasznosítására szolgáló megoldás iránt. Az alacsony hőmérsékleten lefolytatott pirolízis során a fűtőolaj kismértékű NO<sub>x</sub>- és SO<sub>x</sub>-kibocsátás mellett keletkezik, és az üzemi költségek is alacsonyabbak, mint a hulladékok elégetésénél. Az így kapott olaj

tulajdonságai közel állnak a dízelolajéhoz, a melléktermékként keletkező szén és nem kondenzálódó gáz pedig elégetve a kiinduló nyersanyag szárítására és előmelegítésére hasznosítható. A reakció kapcsán keletkező vizet centrifugálással távolítják el, ami pedig a másodlagosan képződő szén elégésekor keletkező hamut illeti, az a megfigyelések szerint katalizátorként hat a fűtőolaj másodlagos gőzeinek elbomlására, fokozva ily módon az egyenes láncú alkánok részarányát az olaj végtermék-

ben, mérsékelve ezzel ez utóbbi viszkozitását. E folyamat tehát alternatív lehetőséget jelent a szennyvíziszap kezelésére, miközben hatékonyabban kézben tartható környezeti paramétereinek köszönhetően csökken az üvegházhatású és az egészségre ártalmas gázok, valamint a nehézfémek kibocsátása is.

Az alacsony hőmérsékletű pirolízis-technológia gazdasági és környezeti előnyei még fokozhatók is az eljárásnak másfajta települési szilárd hulladékok (TSZH) kezelésére való kiterjesztésével. A kutatók a szennyvíziszap és a TSZH egyes rothasztható frakcióival kialakított elegyével 400–550 °C-on 20–60 percen át végzett pirolízis termékeinek eloszlására és tulajdonságaira vonatkozóan végeztek vizsgálatokat, különös tekintettel a keletkező pirolízisolaj viszkozitására. A vizsgált mintákhoz hamut is adagoltak, annak megállapítására, hogy mennyire fejt ki katalitikus, az olaj sajátosságait is befolyásoló hatást a pirolízis folyamatára. Az összegyűjtött olaj és a feldolgozott minták kémiai sajátosságait gázkromatográfias tömegspektrométeres (GC-MS), illetve nukleáris mágneses rezonanciás (NMR) készülékekkel vizsgálták az olajban előforduló kémiai kötések és vegyületek típusának, illetve a nyersanyaghoz való kapcsolódásuk jellegének megállapítására.

## A kísérleti háttér

A vizsgálatokra felhasznált települési szilárd hulladék 33%-ban élelmiszer-maradványokat, 29% kerti hulladékot, illetve másfajta hulladékot, köztük 0,8% papírt és 0,6%-nyi műanyag csomagolóanyagokat tartalmazott. A hulladék rothasztható hányadát (PG) kézi úton válogatták ki, a szennyvíziszapot (SS) pedig szárított formában egy szennyvíztisztítóból szerezték. A nyersanyagokat 1 milliméternél kisebb szemcseméretre aprították, majd különböző arányban alaposan összekeverték egymással. Az így kapott keverékek egy részéhez a szennyvíziszap pirolízise és a másodlagosan keletkezett szén ezt követő elégetése nyomán maradt hamut adagoltak. A mintákban a PG:SS:hamu tömegaránya 80:20:0, 80:20:20, 60:40:0, 60:40:20 és 60:40:50 volt. Ezekből a mintákból 3–5 mm átmérőjű pelleteket préseltek, majd azokat kemencében 70 °C-on 24 óráig szárították. A levegőben található pára abszorpciójának kiküszöbölésére a mintákat légmentesen záródó tartályokban tartották. A minták gyorsvizsgálásának és elemi összetétel szerinti elemzésének adatait az *1. táblázat* tartalmazza. A kiinduló anyagok elemzése és az egyes összetevők százalékos aránya alapján az egyes keverékek összetétele meghatározható.

1. táblázat  
A minták gyorselemzésének  
és elemi összetétel szerinti elemzésének adatai

Gyorselemzés (%)		Elemi összetétel szerinti elemzés (%)	
Tiszta szennyvíziszap			
Nedvesség	5	C	54,14
Illékony anyag	68,9	H	7,43
Lekötött szén	10,9	N	6,04
Illékony szilárd anyag	79,8	S	0,66
Hamu	15,2	O	31,60
Égéshő, MJ/kg	20,9	Cl	0,13
Tiszta PG			
Nedvesség	4,2	C	52,74
Illékony anyag	58,7	H	6,76
Lekötött szén	12,4	N	1,61
Illékony szilárd anyag	71,1	S	0,11
Hamu	24,7	O	38,50
Égéshő, MJ/kg	15,76	Cl	0,26
Szennyvíziszap hamuja			
Nedvesség	0,2	C	0,64
Illékony anyag		H	0,09
Lekötött szén		N	0,04
Illékony szilárd anyag		S	0,07
Hamu	99,8	O	–
Égéshő, MJ/kg	0,24	Cl	0,13

Az alacsony hőmérsékletű pirolízist egy kívülről 400–550 °C-ra felfűtött kétfokozatú forgódobos reaktorban végezték. A nitrogénöblítésű adagolótartályban elhelyezett mintát egy csigas adagolóval, óránként mintegy 600 grammal sebességgel adták be az első reaktorba. A minta felvette a reaktor hőmérsékletét, és 20 és 60 perc közötti időtartamokig maradt ott. E reaktorban ment végbe az elsődleges pirolízis, amelynek kapcsán illékony pirolízisolaj és másodlagos növényi szén keletkezett. A második reaktorban e két termék újra érintkezésbe került egymással, megtörtént a másodlagos pirolízis, és elbomlottak az illékony szénhid-

rogének. Ugyanekkor a második reaktorban kiülepedett a másodlagos szén is. Végezetül a gőzfázist egy kétfokozatú (lég- és vízhűtésű) csököteges hőcserélőben kondenzálták. A nem kondenzálódó gázokat (NCG) egy propán égésére tervezett égőben égették el. A kondenzátumból a reakcióvíz (RW) és a fűtőolaj szétválasztását centrifugálással végezték, majd az utóbbit megfelelő termokémiai elemzésnek vetették alá.

2. táblázat  
Egy kísérlet adatai  
(80:20:20 összetételű minta, 500 °C, 20 perc)

Minta	Kihozatal (%)	Fűtőérték (MJ/kg)	Energia (%)
Nyersanyag	100	17,2	100
Olaj	17,8	33	32,2
Szén	47,3	15	39,1
Nem kondenzálódó gáz <sup>a</sup>	22,6	20	24,8
Víz	12,3	2	1,8

<sup>a</sup> Különbség alapján

Az anyagmérleg, az égéshő és az energia százalékos megoszlásának eredményeit egy adott kísérleti konfigurációra a 2. táblázat tartalmazza. A kísérletek során az egyes adagok anyagmérlegét annak feltételezésével állították össze, hogy a hiányzó anyag nem kondenzálódó gáz formáját ölti. Az olajtermékek viszkozitását pörgő kónuszú viszkoziméterrel határozták meg. A gázkromatográfias tömegspektrométeres elemzéssel azonosították a különféle szénhidrogéneket, és megállapították molekulásúlyuk megoszlását. Ezt az informá-

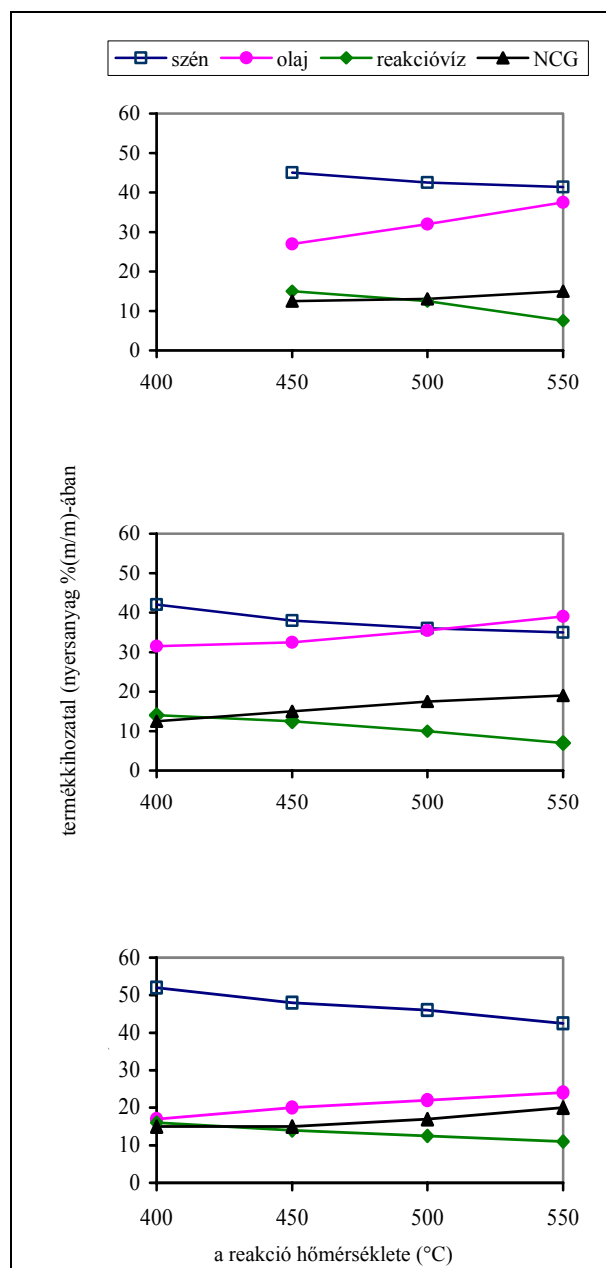
ciót aztán egybevetették a nyers PG és SS mintákkal, amelyekben alapvető szénhidrogén-csoportokat  $C^{13}$ -as izotópos NMR-es méréssel mutatták ki; ez az összetétel meghatározónak bizonyult az adagból nyert olaj tulajdonságait illetően.

## Eredmények és értékelés

A kísérletek első szakaszában rendszeresen égett cukorra emlékeztető édeskés szagot észleltek, ami a kísérlet előrehaladtával egyre orrfacsaróbbá vált. Vélhetően ez azzal függhet össze, hogy a PG-ben jelenlévő cukor hő hatására szabaddá válik. A szag különösen tiszta PG kezelése esetén volt éles – márpedig az élelmiszermaradék a PG domináns összetevője. Végül a végtermékként előállított fűtőolaj szaga már a repülőbenzinére vagy a dízelolajra emlékeztetett. A párlat első cseppjeit tiszta víz alkotta, majd a szín sötétebbé vált, és a kísérlet végére sötétbarna lett. A párlatban víz és olaj mellett kisebb mennyiségű zsír is kivált – mindez összhangban áll a szennyvíziszap pirolízisével kapcsolatban mások által tett megfigyelésekkel.

Az 1. ábra a különböző összetételű mintákban, eltérő hőmérsékleteken keletkező másodlagos szén, olaj, NCG és víz arányát mutatja be. Az olaj és a nem kondenzálható komponens

részaránya a hőmérséklet emelkedésével nyilvánvalóan nő, a széné és a reakcióvízé pedig csökken, és ez a trend minden vizsgált minta-

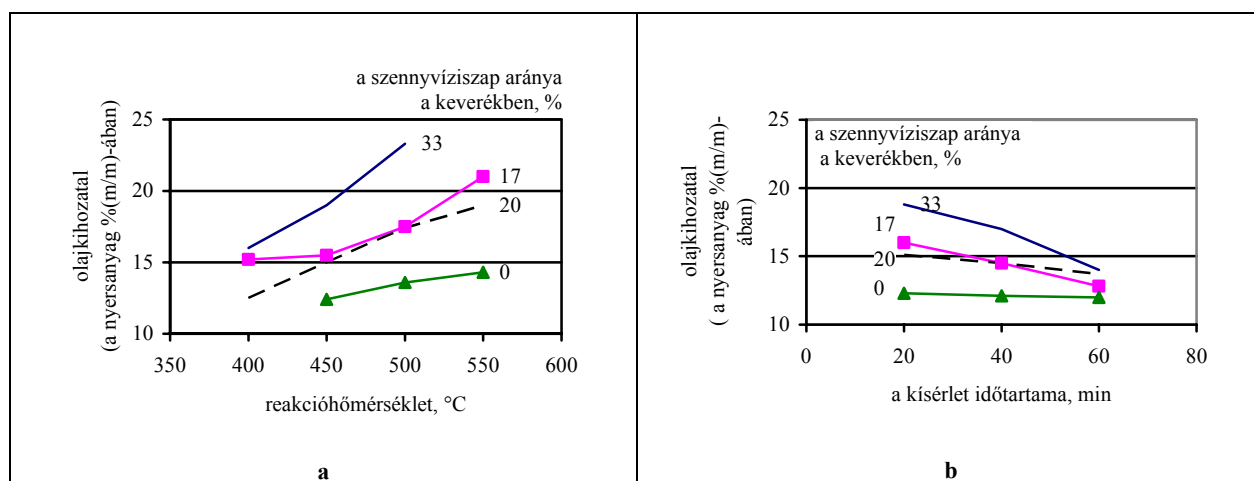


1. ábra A hőmérséklet hatása a keletkező reakciótermékek mennyiségére PG, PG:SS = 80:20 és PG:SS:hamu = 80:20:20 összetételű mintákban, 20 perces időtartamú reakciónál

összetétel esetén érvényesült. A bomlási reakciók a nagyobb mértékű hőközlés hatására értelemszerűen felgyorsulnak. Az olajkihozatal tipikusnak mondható szennyvíziszap-mintákon általában 450 °C-on éri el maximális arányát, e kísérletek során azonban egyáltalán nem észleltek ilyen maximumot, ami arra utal, hogy a szilárd hulladékokban a kötések jellege a szennyvíziszapban előfordulóktól jelentős mértékben eltérő. A várakozások szerint a hőmérséklet emelkedésével az olajban másodlagos krakkolás megy végbe, ami megnöveli az NCG-kihozatalt. Jelen kísérletek során azonban az NCG-kihozatal az olajkihozatal csökkenése nélkül is folyamatosan növekedett, amelynek oka abban jelölhető meg, hogy a minta szilárd anyaga bőségesen tartalmaz elővegyületeket az olajképződéshez, és az adott hőmérsékleten ez utóbbi sokkal gyorsabban megy végbe a krakkolási reakciónál. Hasonló irányba hathat az is, hogy a másodlagos krakkolási reakciók során NCG helyett könnyebb, de még cseppfolyós szénhidrogének keletkeznek. Ami pedig a másodlagos szenet illeti, mennyisége a hőmérséklet emelkedésével csökken, mivel ilyenkor fokozatosan távoznak belőle az illékonyabb frakciók. Az 1. ábra arra is utal, hogy a víz-gáz reakció a hőmérséklet emelkedésével a szén-dioxid képződés irányába tolódik el. A reakcióvíz teljes mennyisége egyébként jóval több az eredeti

keverékekben lévő nedvességénél, ami arra utal, hogy a folyamat során víz is keletkezik: levegő hiányában a szilárd mintában található, oxigént tartalmazó vegyületek elbomlásával, vagy a víz-gáz reakció eltolódásával.

A 2. ábra a TSZH-ban előforduló PG-hez adaptált szennyvíziszap hatását mutatja a be az olajkihozatalra különböző reaktorhőmérsékletek és reakcióidők esetén. Eszerint a szennyvíziszap arányának növekedésével, emelkedő hőmérséklet és csökkenő kezelési időtartam mellett az olajkihozatal nő. Mivel a szennyvíziszap korábbi kezelése (például anaerob emésztés) során már átesett bizonyos fokú bomláson, míg a PG nem, az olaj elővegyületei közvetlen indikátoroknak tekinthetők az iszap szerkezeti felépítését illetően. A szennyvíziszapról készített C-NMR felvételek szerint jellemző eltérés mutatható ki a PG és az SS jelleggörbéje között: a PG-t meghatározott csúcsok jelzik a görbén, míg a szennyvíziszap diagramja igen lapos. Ez is alátámasztja azt az iménti feltételezést, hogy a szennyvíziszap több olaj-elővegyületet tartalmaz, nevezetesen olyan oxigén tartalmú aromás vegyületeket, amelyekből az alacsony hőmérsékletű pirolízis során olaj keletkezik. Ezzel szemben a PG-ben nagyobb arányban előforduló széntartalmú vegyületekből (köztük fenolokból) inkább az NCG-ben kimutatott gázok fejlődnek.



2. ábra A szennyvíziszap hatása az olajkihozatalra a reaktorhőmérséklet és a kísérlet időtartama függvényében: (a) 20 perces, különböző hőmérsékleteken végrehajtott kísérletek; (b) változatlan 450 °C-os hőmérsékleten, eltérő időtartamú kísérletek során

3. táblázat

Hamu hozzáadásának hatása az olaj viszkozitására különböző hőmérséklet és reakcióidő esetén

Hamu-tartalom % (m/m)	Az olaj viszkozitása (cSt)											
	400 °C			450 °C			500 °C			550 °C		
	20 min	40 min	60 min	20 min	40 min	60 min	20 min	40 min	60 min	20 min	40 min	60 min
24	157	n.d.	n.d.	151	n.d.	137	131	n.d.	n.d.	115	n.d.	n.d.
37	149	n.d.	n.d.	142	136	124	131	n.d.	n.d.	102	n.d.	n.d.
38	140	n.d.	n.d.	134	123	117	115	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
48	139	n.d.	n.d.	124	n.d.	112	102	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. nem határozták meg.

Korábbi tanulmányok kapcsán megállapították, hogy a pirolízisre szánt szennyvíziszaphoz hamut adva a keletkező olaj minősége – egyebek közt viszkozitása – javul. A jelen tanulmány keretében eltérő hőmérsékleteken és kezelési időtartam mellett előállított olaj viszkozitási adatait a 3. táblázat tartalmazza. Eszerint a viszkozitás a keverékbe adagolt hamu mennyiségének növekedésével csökkent. A viszkozitás

viszont szorosan kapcsolódik az olaj elemi összetételéhez – a nagyobb viszkozitáshoz nagyobb molekulásúlyú vegyületek tartoznak. A feltételezés szerint a hamu katalizátorhatást fejtett ki, elősegítve az olajban található kevésbé illékony anyagok könnyebb vegyületekké átalakulását – oly módon, hogy katalitikus eszközökkel segíti magát az első reaktorban lejátszódó pirolízist és/vagy az illékony összetevők és a



második reaktorban található másodlagos szén közötti érintkezést. Korábbi kutatások szerint egyébként számos, a szennyvíziszapban előforduló fém, köztük a Cu, Cr, Ni, Na, K és a Ca is katalizálhatja a szénhidrogének elbomlását – e kérdés vizsgálatát az ismertetett kutatás nem tekintette feladatának.

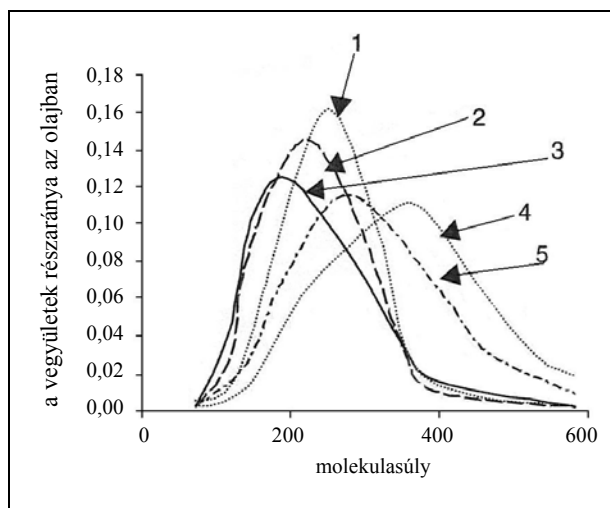
A szennyvíziszapból előállított olaj fűtőértéke közel 38 MJ/kg, míg a PG és szennyvíziszap elegyéből előállított olajé mintegy 33 MJ/kg (a másodlagos szén és az NCG fűtőértéke egyébként 15 és 20 MJ/kg). A fűtőérték az eljárás jövedelmezőségének megítélése során az egyik legfontosabb tényező, ezért csökkenése a szilárd hulladék hozzáadásakor kedvezőtlennek tekinthető (részletes adatok a 2. táblázatban).

A tiszta szennyvíziszapból, illetve a PG-keverékből előállított olaj szerkezete eltérő (4. táblázat). Az aromás vegyületek mindkét olajban tartalmaznak oxigént, de kötéseik különbözőek. A GC-MS vizsgálatok azt mutatják, hogy a PG/SS keverékből származó olaj oxigénezett aromás vegyületeket, főleg ketonokat tartalmaz, míg a tiszta szennyvíziszapból előállított olajban az oxigén hidroxid (vagy alkohol) formájában van jelen. A kísérletek alapján megállapítható általános trend szerint: (1) a megnövelt kezelési időtartam, (2) a nagyobb hamutartalom, (3) a megemelt hőmérséklet és hamutartalom megfelelő kombinálása és (4) a PG csökkenése egyaránt kisebb molekulásúlyú vegyületeket nagyobb arányban tartalmazó olaj keletkezését eredményezi (3. ábra).

4. táblázat

A szennyvíziszapból és a PG-t is tartalmazó keverékből kinyert olaj jellegzetes kötése és vegyületei

A kimutatott kötések és vegyületek	Szerkezeti felépítés	Különleges jellemzők	Összetétel (%)
Tiszta szennyvíziszap-olaj			
Kettős kötés	=	Az összes gyűrű össze van kötve	10
Hidroxil	-(OH)		1
Bi-hidroxil	-(OH) <sub>2</sub>		10
Aromás klaszter			40
Elágazó lánc	-(CH) <sub>1-5</sub> -		10
Olaj PG-t tartalmazó keverékből			
Kettős kötés	=	A gyűrűket szénhidrogénláncok kötik össze egymással	5
Hármas kötés			0,1
Elágazó lánc	-(CH) <sub>1-6</sub> -		20
Keton-kötés	=O		10
Aromás klaszter			40



- 1-es görbe (80:20, 450 °C, 20 perc)  
 2-es görbe (80:20:20, 500 °C, 20 perc)  
 3-as görbe (80:20:20, 450 °C, 60 perc)  
 4-es görbe (60:40:20, 450 °C, 20 perc)  
 5-ös görbe (60:40:50, 450 °C, 20 perc)

3. ábra. Az olaj különböző molekulásúlyú vegyületei tömegarányainak megoszlása

Az azonosított vegyületeket összehasonlítva megállapítható, hogy a PG-olajban méreteik nagyobbak, mivel aromásvegyület-kötegek három vagy annál több szénhidrogénláncsal fonódnak össze, míg a szennyvíziszapból nyert olajban aromás gyűrűk kötegeivel van dolgunk. A szénhidrogénláncokat közelebről szemügyre véve megállapítható, hogy a PG-olajokban több az elágazó lánc és a kettős kötés – mindkettő fokozza az olaj viszkozitását. A felépítésben előforduló további eltérések befolyásolhatják a bomlás sebességét és azt is, hogy milyen reakciótermékek képződnek.

### Következtetések

Az ismertett vizsgálatok alapján a következő megállapításokat lehet tenni:

- A legjobb kihozattal a 60:40:50 (szilárd:szennyvíziszap:hamu) összetételű minta 550 °C maximális hőmérsékleten 20 percig folytatott kezelése eredményeként érték el. A kapott olaj viszkozitása 100 cSt volt.
- Az elbomló települési szilárd hulladék hozzáadása növeli az olaj viszkozitását.
- A szennyvíziszap hozzáadása nagymértékben megnöveli a kihozattal és mérsékli az olaj viszkozitását.
- Szennyvíziszap-hamu hozzáadásával csökken az olaj viszkozitása, a hamu az olaj krakkolódását elősegítő katalitikus hatást fejt ki.
- A GC-MS vizsgálatok szerint a tiszta PG-ből, illetve szennyvíziszapból előállított olaj is tartalmaz oxigénezett aromás vegyületeket, de a két esetben az oxigénatomok kötődése és az aromás gyűrűk elrendeződése eltérő. Az olaj szerkezeti felépítése szoros összefüggést mutat az eredeti szilárd mintában lévő szerves kötésekkel.

Összeállította: Dr. Balog Károly

### Irodalom

- [1] Shen, L.; Zhang D.: Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production. = Fuel, 84. k. 7–8. sz. 2005. máj. p. 809–815.
- [2] Calvo, L. F.; Otero M. stb.: Heating process characteristics and kinetics of sewage sludge in different atmospheres. = Thermochimica Acta, 409. k. 2. sz. 2004. p. 127–135.