

TELEPÜLÉSI HULLADÉKOK PIROLÍZISSAL TÖRTÉNŐ HASZNOSÍTÁSA FÉLÜZEMI KÖRÜLMÉNYEK KÖZÖTT[⊗]

MUNICIPAL SOLID WASTE UTILIZATION BY PYROLYSIS IN PILOT TECHNOLOGY

GYÖNGYÖSI Balázs^a, NAGY Péter Tamás^b, ROZINAI Róbert^c, SZEGEDI László^d, KECSKÉS Katalin^e

^{a,c}vegyész, ^blaboratóriumvezető, ^coktatási rektorhelyettes, ^dkutatási koordinátor
^{a,b,c,e}Károly Róbert Főiskola Oktató kutató Laboratórium

^{a,b,c,d,e}3200 Gyöngyös Mátrai út 36.

^agyöngyösi@karolyrobert.hu, ^bnagypt@karolyrobert.hu, ^crozinai@karolyrobert.hu ^dlszegedi@karolyrobert.hu, ^ekkecskes@karolyrobert.hu

Összefoglalás

Évente Magyarországon 4,5 millió tonna települési szilárd hulladék képződik, melyből csak 30% mennyiséget hasznosítanak (energetikai vagy anyagában történő hasznosítás). Bizonyos típusú hulladékok esetében a hasznosítás csak energetikai céllal rentábilis. Vizsgálataink alapvető célja az ilyen jellegű anyagok, -melyekben nagy mennyiségben találhatóak polimerek- (PE, PP, PS, PVC, ABS) pirolízis szempontjából alapvetően fontos fizikai és kémiai tulajdonságok vizsgálata és félüzemi körülmények között végzett krakkolási kísérletek végrehajtása a lehető legjobb folyadékfázis termeléssel Irodalmi adatok alapján a kísérleti paraméterek kiválasztása és azok eredményeinek kiértékelése, anyag és energiamérleg kiszámolása. Javaslatokat teszünk a berendezés konstrukciós javítására, a hulladékok előkezelési lehetőségeire és a folyamat optimalizálására.

Kulcsszavak: hulladékhasznosítás, másodnyersanyag, települési hulladék, alacsony hőmérsékletű pirolízis

Abstract

Every year in Hungary is generate 4.5 million ton municipal (commercial) solid waste, where 30 percent utilize by different ways (energetic or direct). Some types of waste (approx. 20%) leverage profitable for energy generating. The main purpose of our experiments: pyrolysis cracking essential for the implementation of experiments and pilot plant testing conditions between important physical and chemical properties for the best possible liquid yield. The measurement is closely related to the selection of parameters based on the literature and the results of the evaluation, and calculation of material and energy balance. In view of the results we suggest improvements to develop the design of the equipment, and optimize the process potential of pre-treatment of waste. Knowing the results of qualitative tests we propose the use of the products.

Keywords: waste recycling, secondary raw materials, municipal waste, low-temperature pyrolysis

1. ANYAG ÉS MÓDSZER

A kutatást a TÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0012 Zöld Energia Felsőoktatási Együttműködés és a Gazdaságfejlesztési Operatív Program (GOP-1.1.1-11-2012-0010) „Települési szilárd hulladék nem égetéssel történő megsemmisítése című projektek keretében konzorciumi tagként végeztük el. A CNS vizsgálatokat Elementar VarioMax analizátorral végeztük el 1040 °C hőmérsékletű égetőcsővel 50 °C detektorral. A szimulált desztillációs vizsgálatokat Agilent 7890A gázkromatográfól és FID detektorral Agilent J&W DB-1HT (30 m* 0,320 mm*0,10 µm) kapilláris kolonnán végeztük. A hőmérsékletprogram a következő volt: 40 °C 0,5 percig, majd 40 °C/perc felfűtési sebességgel 400 °C-ig. Injektált mintatér fogat: 1 µl. Vivőgáz (hidrogén) áramlási sebessége: 30 ml/min. A termékek fémtartalmát Perkin Elmer AAnalyst 600 tip. AAS műszerrel levegő acetilén lánggal mértük.

2. MARADÉKTÖMEG VIZSGÁLAT

[⊗] Szaklektorált cikk. Leadva: 2014. november 05., Elfogadva: 2014. november 19.

Reviewed paper. Submitted: 05. 11., 2014. Accepted: 19. 11., 2014.

Lektorálta: BOROS Norbert / Reviewed by Norbert BOROS

Az újrahasznosítás egy –speciális módja a leginkább polimerekben dús (tehát szelektált) frakció feldolgozására a pirolízis, mellyel vegyipari alapanyagot, fűtőanyagot és üzemanyag adalékot lehet szintetizálni. A maradék tömeg vizsgálata polimerek és hulladékok pirolízise szempontjából igen fontos, hiszen ez a mérőszám megmutatja a hulladék inert anyag tartalmát a papír kivételével. Inert anyagnak tekintjük a frakcióban megtalálható műszaki szempontból nem polimer anyagokat (fa, papír, fém, stb.). Ezen inert anyag tartalom befolyásolja a feldolgozhatóságot és a folyadék-kihozatalt. Tiszta polimerek esetében 550°C-ig az izzítási veszteség 5-nál kevesebb, de a vizsgált (frakcionált) települési vegyes hulladékok esetében a maradványanyag akár nagyságrendekkel több is lehet. Ez a maradványanyag jelentős mennyiségben tartalmaz fémport, fa és papír hamut. A vizsgált hulladéktípusok 300–450°C között jelentős tömeg veszteséget szenvednek el, ahol a dm/dT veszteség a tiszta polimerek esetében volt a legnagyobb.

2. PIROLÍZIS MODELLKÍSÉRLETEK

Pirolízis modellkísérleteket végeztünk az összegyűjtött tiszta és hulladék anyagokkal. A modellkísérletek az anyagmérleg becslésére, végpontjelzés kidolgozására, utókezelési lehetőségek tesztelésére és „safety” kísérletekhez szolgáltatottak eredményt. A tiszta polimerek modellkísérleteinél bizonyos polimerek esetében nagy mennyiségű szilárd fázisú, de olajos termék (továbbiakban wax) képződött, melyre irodalmi adatok alapján katalizátort kerestünk. Kiválasztottunk néhány fém oxidot [1,2] mellyel a folyadékfázis tulajdonságát javítani tudjuk és hordozós katalizátor készítésére alkalmas lehet.

3. FÉLÜZEMI MÉRÉSEK

Szakaszos üzemű berendezéssel degradáltuk a hulladékokat melynek maximális hőmérséklete 400 °C volt. A cél a minél nagyobb mennyiségű, jobb minőségű folyadékfázist eredményező kísérleti körülmények kidolgozása. Tiszta (ipari) polimerek esetében irodalmi adatoknál nagyobb mennyiségű folyadékfázist értünk el PP (polipropilén) esetében katalizátor használatával [3]. Települési hulladékok (TKF- települési könnyű frakció) esetében az előkezelés mindenképpen szükséges. Az előkezelés három lépésből áll: rostálás (por mentesítés), kézi válogatás (szilárd nagyméretű szennyezők/fém üveg, gumidarabok /eltávolítása) és darálás. Az adott kísérleti körülmények között (atmoszférikus nyomás és 420 °C-os hőmérséklet) a táblázatban összefoglalt termeléseket kaptuk. A PP (1;2) kísérletek az irodalmi termelési adatoknál magasabbak, PP (3;4) kísérlet esetében pedig katalizátor alkalmazásával folyékony (szobahőmérsékleten nem szilárduló) wax fázist kaptunk. Toxikus nehézfém-tartalomra (Ni, Cd, Cr,) 10-50mg/kg mennyiséget, de ólom esetében 50 mg/kg fölötti értékeket mértünk.

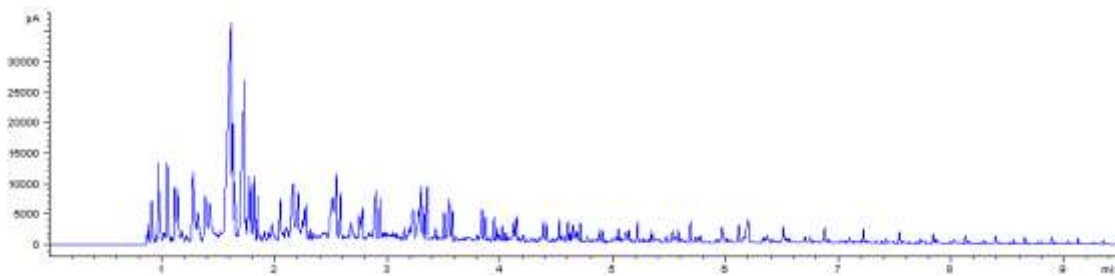
Anyag	Kat. m/m %	Wax m/m %	Dízel m/m %	Benzin m/m %	Koksz m/m %	Összes olaj m/m %	Energia arány
PP	0	58,00	14,8	0,80	9,20	73,60	3,41
TKF	0	31,76	12,9	1,76	19,41	46,47	1,76
TKF	0	27,41	13,3	0,00	45,19	40,74	1,88
TKF	0	27,59	14,5	1,38	40,00	43,45	1,75
PP (1)	2	64,67	16,0	1,67	1,67	82,33	5,15
PP	1	58,00	13,2	0,80	4,00	72,00	4,64
PP (2)	3	60,00	18,33	3,67	5,00	82,00	4,04
PP (3)	2,1	49,20	6,00	0,40	6,00	55,60	2,47

PP (4)	1,9	47,60	15,20	0,40	6,00	63,20	3,27
-----------	-----	-------	-------	------	------	-------	------

1. táblázat: Kísérleti és termelési paraméterek összefoglalása

4. PIROLÍZISOLAJ MINŐSÍTÉSE

Fő termékeink „dízel olaj” ill. magas szénatom-számú nehéz frakció és benzin. A folyadéktermékek minőségét tekintve legfontosabb paraméter a szénláncok hosszúsága, melyet szimulált desztillációval mértünk. Az 1. ábrán egy tipikus kromatogramot (dízel frakció) mutatunk be, mellyen látható, hogy települési hulladékok esetében dízelfrakcióként a könnyű dízel komponensek a fő alkotók. A benzin frakciók esetében nincsen tipikus kromatogramm, de legtöbb esetben jelentős mennyiségű (kb. 60%) alkil-benzol izomereket tartalmaz, ami a különböző tartalmú PS hulladékok pirolízise során keletkezik, és gyökös folyamatokban alkileződik.



1. ábra Tipikus dízel frakció kromatogramja települési szilárd hulladékból

5. SZILÁRD TERMÉKEK VIZSGÁLATA

Települési hulladék pirolízis koksában jelentős mennyiségű inert anyaggal lehet számolni. A szilárd termék egy magas inertanyag tartalmú szenes maradék, melyekben a műanyagokban megtalálható fémek koncentrálnak. Ezért ezen elemek vizsgálata a felhasználás szempontjából igen fontos. Előkezelés és felhasználás előtt vizsgáltuk a kiindulási anyagok fémtartalmát is. A kalcium mennyisége a mért fémek közül igen kiugrik mind a műanyagok, mind az inert szennyezők esetében. Továbbá a toxikus jellegű fémek magából a hulladék inert részeiből (ásványi por frakció) származnak túlnyomó többségben (kb. 90%). A maradékanyag egyik legfontosabb paramétere az izzítási maradék, amelynek értéke 40 és 70% között változott, azaz ennyi a nem éghető anyag tartalma. CNS vizsgálatokkal a szén arányát 32-39% kéntartalmát 0,1-1% között mértük, mely értékekkel magyarázható a magas inert anyag tartalom is. Frakcionálási kísérletek után meghatároztuk a fő szemcseméretet, mely 0,4 és 0,2 mm közé esett a vizsgált koksok túlnyomó többségében. Több frakciónak is meghatároztuk a jódszámát, amely azt bizonyítja, hogy a kapott terméknek nincs nagy fajlagos felülete (10-20 m²/g), tehát derítőanyagként nem használható. Továbbá meghatároztuk a koksok fémtartalmát is melyet, a 2. táblázatban foglaltunk össze. Települési hulladék esetében a koksban jelentős ólomtartalommal kell számolni. Ez abból eredeztethető, hogy az ólom tartalmú PVC lágyítószerke még forgalomban kerülhetnek.

Hulladék	Ca (mg/ kg)	Mg (mg/ kg)	Zn (mg/ kg)	K (mg/ kg)	Na (mg/ /kg)	Cr (mg/ kg)	Cd (mg/ kg)	Cu (mg/ kg)	Ni (mg/ kg)	Pb (mg/ kg)
TKF	201800	6733	1865	2209	1784	48,7	9,48	1537	36,3	1640
TKF	364000	7156	21330	1904	1708	31,2	<2	6490	40,9	1680
PP+ ABS (1)	47330	3247	638	1035	809	<10	<2	820	10,2	196
PP	55380	4858	719	1705	1391	<10	<2	352	19,5	283

PP	61000	4521	928	1499	1071	<10	<2	712	8,9	346
ABS										

2.Táblázat Koksztartalom vizsgálat mért értékei

6. KÖVETKEZTETÉS

A folyadék és a gázfázisú termékek szolgálhatnak alapanyagként vagy energiahordozóként is. Azonban a műanyag hulladékok maradéka (elsősorban a vegyes volta miatt) különböző típusú nehézfémeket (oxid, szerves sók, szennyezők formájában) tartalmaznak. Ezeket a polimer gyártás során adalékolják (fotokatalizátor, gyökfogó, színezőanyag) az alapanyaghoz, a tulajdonságok módosítása érdekében [4]. Így a kokszt alapvetően brikettálási adalék-alapanyagként lehet tekinteni magas energiatartalma miatt (12 MJ/Kg). Kézi brikett préssel különböző arányokkal brikettálási próbákat végeztünk ahol 50%-os kokszt arányig nem töredező, szilárd tüzelőanyagot kaptunk papír főkomponens esetében. Savas kezelés után esetleg lerakható, pl.: útalapba [5].

Más folyamatokban másodnyersanyagként nem alkalmas anyagkeverékből ipari nyersanyagot állítottunk elő félüzemi méretben, mely tisztítás további feldolgozás (waxnál szükséges) után használható adalékként vagy tovább frakcionálható. Egyszerű desztilláció (vagy rektifikálás) esetében előállíthatóak kenőanyagok, motorhajtóanyagok, adalékanyagok. Sőt paradox módon olcsó tüzelőanyag forrásként a megújuló energiaforrások üzembiztonságát (kihasználhatóságát) is növelheti. Bizonyos országokban az ilyen úton előállított olajtermékeket a megújuló kategóriába sorolják. A benzin (a finomítói könnyűbenzin frakciónak megfelelően) lehet reformálási alapanyag vagy műanyaggyártás céljára továbbhasználható nyersanyag. Műszaki fejlesztésére tettünk javaslatot, a maradék-kitárolás fejlesztése (fluid módszer), a frakciók több részletben történő kondenzációja és a keletkező gáz részbeni kondenzáltatása ill. a C₄ alatti frakció sűrítésére vonatkozólag.

7. FELHASZNÁLT IRODALOM

[2]ALMUSTAPHA, M. N. AND ANDRESEN, J. M Catalytic Conversion of High Density Polyethylene (HDPE) Polymer as a means of recovering valuable energy content from the plastic (2011)

[3]JOHN SCHEIRS, WALTER KAMINSKY Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels (2006)

[4]PUKÁNSZKY B. MOCZÓ J. Műanyagok Typotex kiadó (2011)

[5]THORATA P. V., WARULKARA S., SATHONE H. Thermofuel Pyrolysis of waste plastic to produce Liquid Hydrocarbons (2013)

[1]United States Patent 4,308,173