

**Miskolci Egyetem**

**Anyag- és Vegyészmérnöki Kar**

**Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola**

A doktori iskola vezetője: Prof. Dr. Mertinger Valéria



# **RDF-ből előállított pirolízis koks komplex hasznosítása elgázosítással**

Doktori (PhD) értekezés

**Készítette:**

Sebe Emese

**Tudományos témavezető:**

Dr. Kállay András Arnold

tudományos főmunkatárs

Miskolc

2024.

# TARTALOMJEGYZÉK

1.	Bevezetés .....	1
2.	Szakirodalmi áttekintés .....	2
2.1.	Az energetikai hasznosítás szerepe a lerakás csökkentésében .....	2
2.2.	„Refuse-derived fuel” – RDF .....	4
2.3.	RDF hasznosítása termokémiai eljárásokkal .....	5
2.3.1.	Égetés.....	5
2.3.2.	Pörkölés .....	6
2.3.3.	Pirolízis .....	7
2.3.4.	Elgázosítás.....	9
2.4.	Aktív szén előállítás települési hulladékból.....	13
2.5.	Fenoladszorpció .....	19
3.	Vizsgált anyagok és alkalmazott módszerek.....	26
3.1.	Vizsgált anyagok .....	26
3.1.1.	Referencia RDF koks .....	26
3.1.2.	Kísérleti RDF.....	28
3.2.	A kísérletsorozat felépítése és a kísérleti rendszerek bemutatása.....	29
3.2.1.	Pirolízis kísérletek.....	29
3.2.2.	Elgázosítási kísérletek .....	30
3.2.3.	Adszorpciós kísérletek.....	31
3.3.	Egyéb vizsgálatok.....	32
4.	Eredmények és értékelésük .....	34
4.1.	Referencia RDF-koks vizsgálata .....	34
4.1.1.	Kokszelgázosítási kísérletek.....	34
4.1.2.	A referencia RDF-koksok vizsgálata.....	36
4.1.3.	Fenolmegkötési kísérletek a referencia RDF-koksokkal .....	41
4.2.	Kísérleti RDF komponensek és keverék vizsgálata .....	44

4.2.1.	A különböző RDF komponensek és keverékek pirolízise.....	44
4.2.2.	Szintézisgázok jellemzése.....	50
4.2.3.	Elgázosított kokszok jellemzése.....	52
4.2.4.	Fenolmegkötési kísérletek.....	58
4.3.	Kísérleti és referencia RDF összehasonlítása.....	62
5.	Összefoglalás.....	65
	Új tudományos eredmények .....	67
	Eredmények hasznosulása.....	68
	Summary .....	69
	Köszönetnyilvánítás .....	71
	Publikációs tevékenység .....	72
	Felhasznált irodalom.....	75

## Rövidítésjegyzék

<b>AC</b>	aktívszén (angolul: activated carbon)
<b>HDPE</b>	nagy sűrűségű polietilén (angolul: high-density polyethylene)
<b>IUPAC</b>	Nemzetközi Elméleti és Alkalmazott Kémiai Szövetség (angolul: International Union of Pure and Applied Chemistry)
<b>KLME</b>	kombinált légáramú mágneses és elektromos szeparátor
<b>KSH</b>	Központi Statisztikai Hivatal
<b>LHV</b>	alsó fűtőérték (angolul: lower heating value)
<b>MBH</b>	mechanikai-biológiai hulladékkezelés
<b>MH</b>	mechanikai hulladékkezelés
<b>PET</b>	polietilén-tereftalát
<b>PFO</b>	pszeudo-elsőrendű kinetikai modell (angolul: pseudo-first order)
<b>PP</b>	polipropilén
<b>PS</b>	polisztirol
<b>PSO</b>	pszeudo-másodrendű kinetikai modell (angolul: pseudo-second order)
<b>PVC</b>	polivinil-klorid
<b>RDF</b>	hulladékból előállított tüzelőanyag (angolul: refuse-derived fuel)
<b>SNG</b>	szintetikus földgáz (angolul: synthetic natural gas)
<b>SRF</b>	hulladékból előállított, MSZ/EN 15359:2012 szabvány által meghatározott tüzelőanyag (angolul: solid recovered fuel)
<b>TCD</b>	hővezetőképességi detektor (angolul: thermal conductivity detector)
<b>TSZH</b>	települési szilárd hulladék

## **Témavezetői ajánlás**

Sebe Emese doktorjelölttel mesterszakos hallgató kora van szerencsém együtt dolgozni. Az Országos Tudományos Diákköri Konferenciára írt dolgozatát és diplomamunkáját is az RDF pirolízis témaköréhez kapcsolódóan írta, így a téma szakirodalmát mára már mélyrehatóan ismeri. Tudományos érdeklődését jelzi, hogy TDK dolgozatai mellett a 2019/20-as tanévben sikeresen pályázott az Új Nemzeti Kiválóság Program kutatói ösztöndíjára.

Aktívan vett részt az intézet közösségi és szakmai életében. A kutatási projekteken kívül az oktatási feladatokból is kivette a részét. Elhivatottságát támasztja alá, hogy az elmúlt években több tréningen és továbbképzésen (biztonságtechnikai, oktatásmódszertani) is részt vett.

A nemzetközi konferenciákon, a Párizsban és Pisában megrendezett nyári egyetemeken és a CiRCLETECH projektben való részvétele jól illusztrálja szerteágazó érdeklődését és bizonyítja, hogy nemzetközi közegben is jól boldogul.

Közös munkánk során nagyfokú önállóságról és kiemelkedő szorgalomról tett tanúbizonyságot. Munkáját kellő alaposággal és kreatívan végzi. A Jelöltet szakmailag és emberileg is alkalmasnak találok a PhD fokozat odaítélésére.

Miskolc, 2024.08.08.

Dr. Kállay András Arnold

*tudományos témavezető*

## 1. BEVEZETÉS

---

Világszinten évente több, mint 2,2 milliárd tonna települési szilárd hulladék keletkezik és ez a szám 2050-re várhatóan eléri a 3,9 milliárd tonnát [1]. A növekvő hulladékmennyiség megfelelő kezelése napjainkban is komoly kihívást jelent a hulladékgazdálkodás terén. Hazánkban a települési hulladék jelentős része lerakóba kerül [2], ami nem csak a környezetet és az emberi egészséget veszélyezteti, de értékes, hasznosítható anyagok pazarlásával is jár.

Környezetmérnöki alapszakos tanulmányaim alapozták meg a hulladékgazdálkodás iránti érdeklődésem. Ezt tovább mélyítette mesterszakos tanulmányaim ideje alatt, hogy bekapcsolódhattam az Energia- és Minőségügyi Intézet (jelenlegi Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézet) települési hulladék pirolízissel kapcsolatos kutatásaiba. Diplomamunkám is ebben a témában íródott „Települési hulladékból származó biofrakció és RDF pirolízisének vizsgálata” címmel.

Ennek folytatásaként, doktori kutatásom elsődleges célja az RDF-alapú pirolízis kokszok elgázosítás útján történő komplex hasznosításának vizsgálata volt. A „komplex” hasznosítás ebben az esetben arra utal, hogy a kutatás egyszerre fókuszál a szintézisgáz előállításra és az elgázosítás szilárd melléktermékének hasznosítására annak érdekében, hogy minimalizálható legyen a hulladékképződés. Folyékony hulladékként jelenik meg kokszelgázosítás során a szintézisgáz tisztításából származó fenoltartalmú szennyvíz, így kísérleteim egyik fő irányvonala annak lehetőségét vizsgálta, hogy alkalmazható-e az elgázosítás szilárd mellékterméke adszorbensként fenol eltávolítására.

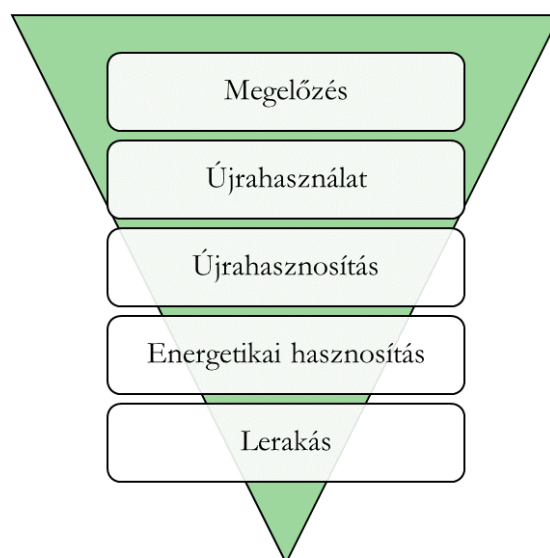
## 2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

---

Kísérleti munkám megalapozásához szakirodalmi áttekintést készítettem, amelyben röviden felvázolom a települési hulladékok kezelésének jelenlegi helyzetét Magyarországon, kiemelt tekintettel a lerakás és az energetikai hasznosítás kapcsolatára. Ezt követően definiálom az alapanyagként szolgáló RDF-et, bemutatom termikus hasznosítási lehetőségeit, az RDF-alapú pirolízis kocszok adszorbensként történő alkalmazásának aktuális helyzetét és a fenol eltávolításának lehetőségeit.

### 2.1. AZ ENERGETIKAI HASZNOSÍTÁS SZEREPE A LERAKÁS CSÖKKENTÉSÉBEN

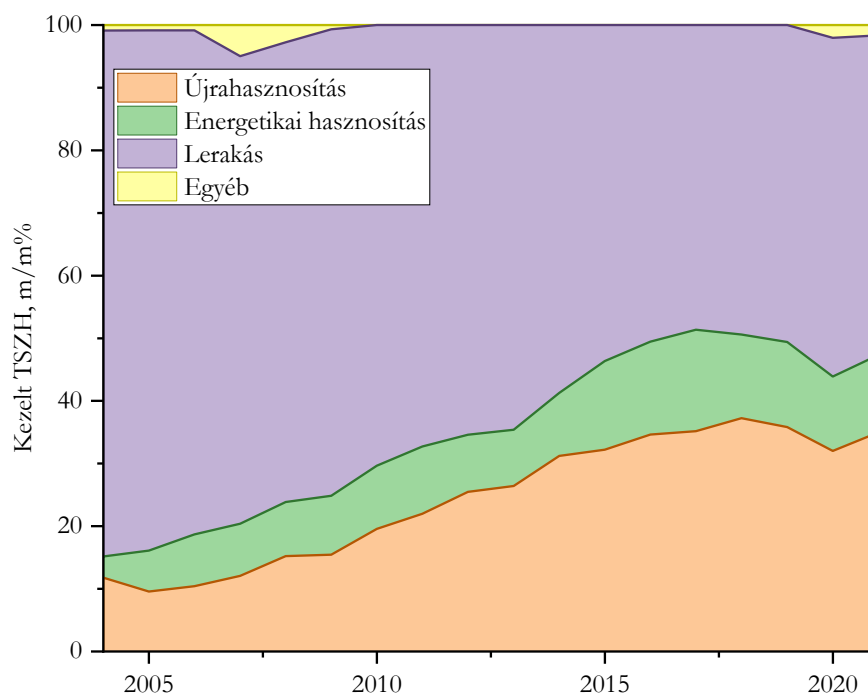
A hulladékkezelés alapelveit az Európai Unióban az Európai Parlament és Tanács 2008/98/EK irányelve [3] foglalja magába. Ez alapján hulladéknak minősül „*bármely anyag vagy tárgy, amelytől birtokosa megválnak, megválni szándékozik vagy megválni köteles*”. Keletkezési hely szerint megkülönböztetünk települési (vagy kommunális) és termelési hulladékokat [4]. Az Eurostat adatai alapján 2021-ben Magyarországon 416 kg volt az 1 főre jutó települési hulladék mennyisége. Ez bár az Európai Unió átlagot (530 kg/fő/év) nem éri el, ugyanakkor a 2020. évi értékhez (403 kg/fő) képest növekedést jelent [5]. A növekvő hulladékmennyiség hatékony kezelése figyelembe véve a környezet és az emberi egészség védelmét ma is jelentős kihívást jelent. A 2008/98/EK irányelv magába foglalja az ún. integrált hulladékgazdálkodási piramist is (1. ábra), ami a különböző hulladékkezelési módokat rangsorolja. A rangsor a káros környezeti hatások csökkentésén, valamint az erőforráshatékonyság optimalizálásán alapul.



1. ábra: Hulladékpiramis (2008/98/EK irányelv [3] alapján)

A hulladékhiérarchia alapján a hulladéklerakás áll. A fejlett országokban szigorú kritériumok vonatkoznak a hulladéklerakók építésére, ugyanakkor a korszerű hulladéklerakók negatív hatásai (nagy területigény, üvegházhatású gázok kibocsátása, talajvíz szennyezés) sem elhanyagolhatók [6]. A hulladéklerakókon a szerves anyagok bomlása során képződő depóniagáz megközelítőleg 50%-a metán, amelynek globális felmelegedési potenciálja 28-szor nagyobb, mint a szén-dioxidé [7,8]. Az európai hulladéklerakók gyakran rendelkeznek depóniagázgyűjtő rendszerrel, azonban a metánkibocsátás még így sem kerülhető el teljesen [8].

Magyarországon a települési hulladékoknak több, mint a fele napjainkban is hulladéklerakóba kerül (2. ábra) [2]. A magas lerakási arány is jelentősen hozzájárulhatott ahhoz, hogy 2016-ban Magyarországon a legnagyobb metánkibocsátó ágazat a hulladékgazdálkodás volt (40,83%) [9]. A helyzet mostanra sem javult, a 2016-os adatokhoz képest 2021-re a lerakott hulladék mennyisége 1,89 millió tonnáról 2,06 millió tonnára, aránya 50,6 m/m%-ról 51,0 m/m%-ra növekedett a teljes képződött települési hulladékmennyiséghez viszonyítva [2].



2. ábra: Települési hulladék megoszlása a kezelés módja szerint a teljes képződött mennyiségre vonatkoztatva [2]

Habár a környezeti hatásokat figyelembe véve az újrahasznosítás előnyösebb, mint az energetikai hasznosítás, ez számos esetben nem valósítható meg. Az anyagában történő hasznosításnak gátat szabhat a hulladék szennyezettsége, vagy az újrahasznosítási ciklusok véges száma, de az is előfordul, hogy nem áll rendelkezésre a megfelelő technológia a megvalósításához. Így tehát az újrahasznosításra nem alkalmas hulladékok energetikai hasznosítása kulcsszerepet játszik a hulladéklerakás minimalizálásában.



## 2.2. „REFUSE-DERIVED FUEL” – RDF

A hazai szaknyelvben is elterjedt RDF kifejezés az angol „Refuse-Derived Fuel” rövidítése és hulladékból előállított másodlagos tüzelőanyagokra utal. Az RDF fő forrásai jellemzően:

- települési (nem veszélyes) hulladék, beleértve a szelektíven gyűjtött hulladék válogatásából származó, nem újrahasznosítható frakciót és
- kereskedelmi vagy ipari hulladék (pl. csomagolóanyagok) [10].

Az RDF előállítása települési hulladékból mechanikai (MH) vagy mechanikai-biológiai hulladékkezelő (MBH) létesítményekben történik. Az MBH technológián belül 2 fő irányvonal különül el. Az egyik a mechanikai-biológiai előkezelés, amely során leválasztják és biológiailag stabilizálják a szerves frakciót annak érdekében, hogy minimalizálják a depóniagáz, valamint csurgalékvíz képződést. Majd miután az újrahasznosítható komponenseket is eltávolították, a fennmaradó részből RDF-et állítanak elő. A másik eljárás a mechanikai-biológiai stabilizálás vagy bioszárítás, amely során a teljes hulladéktömeg stabilizálását követően állítják elő a másodlagos tüzelőanyag frakciót [11]. Az RDF mellett a technológia másik fő terméke a biostabilát, ami egy gyengébb minőségű komposztnak megfelelő anyag, ugyanakkor anaerob kezeléssel még alkalmas lehet biogáz előállítására is [12]. A jelenlegi (2021-2027) Országos Hulladékgazdálkodási Terv [13] alapján Magyarországon 34 mechanikai(-biológiai) hulladékkezelő létesítmény üzemel, melyek évente összesen 2,1 millió tonna hulladék feldolgozására képesek. A bemenő hulladéknak megközelítőleg 25-30%-a alakítható másodlagos tüzelőanyaggá.

Az RDF előállítás és felhasználás egyszerre két problémára is megoldást kínál, hiszen amellett, hogy elkerülhetővé válik a hulladék lerakása, a fosszilis tüzelőanyag felhasználás és ezáltal a fosszilis tüzelőanyagok kitermelésének környezeti hatásai is csökkenthetők. Korlátozza az RDF felhasználását, hogy az RDF megnevezésű tüzelőanyagok előállítására és minőségére vonatkozóan jelenleg nincs nemzetközileg egységes szabályozás. Az RDF piacképesé tétele érdekében az Európai Unióban kidolgozták a „CEN/TS 15359:2006 – Solid recovered fuels” szabványt, amely számos előírást fogalmaz meg az RDF előállítására vonatkozóan. A szabványba foglalt műszaki előírásoknak megfelelően előállított RDF-et SRF-nek nevezik [14].

A szabvány három fő szempont alapján osztályozza az SRF-eket. A **gazdasági** szempontú értékelés alapját az SRF fűtőértéke képezi. A **műszaki** szempontú értékelés a tüzelőanyag klórtartalma alapján valósul meg, mert ez az a paraméter, ami a korrózió várható mértékét megmutatja. A harmadik osztályozási szempont a **környezeti** kockázatok becslését segíti elő az

SRF higanytartalmának meghatározásán keresztül. A szabvány az egyes szempontok alapján történő értékeléseknek 5-5 szintjét különbözteti meg [15].

Az RDF nem csak összetételét tekintve változatos, de felhasználásától függően a fizikai megjelenése is eltérhet. Ezen alapul egy amerikai szabvány szerinti osztályozás, ami az RDF 7 alkategóriáját különbözteti meg (1. táblázat).

1. táblázat: Az RDF osztályozása amerikai szabvány szerint [16]

KATEGÓRIA	LEÍRÁS
<b>RDF-1</b> (MSW; municipal solid waste – TSZH; települési szilárd hulladék)	Szilárd települési hulladék minimális mértékű kezelést követően (nagyobb darabok eltávolítása).
<b>RDF-2</b> (c-RDF; coarse RDF – durva RDF)	Durva szemcseméretű települési hulladék, (opcionálisan) mágneses szeparálást követően.
<b>RDF-3</b> (f-RDF; fluff RDF – pelyhes RDF)	Aprított települési hulladék az inert anyagok eltávolítását követően.
<b>RDF-4</b> (p-RDF; powder RDF – por RDF)	A települési szilárd hulladék éghető komponensei porrá őrölve.
<b>RDF-5</b> (d-RDF; densified RDF – tömörített RDF)	A települési szilárd hulladék éghető komponensei darabosítva (pl. pelletálva, brikettálva).
<b>RDF-6</b>	A települési szilárd hulladék éghető komponenseiből előállított folyékony halmazállapotú tüzelőanyag.
<b>RDF-7</b>	A települési szilárd hulladék éghető komponenseiből előállított gáz halmazállapotú tüzelőanyag.

## 2.3. RDF HASZNOSÍTÁSA TERMOKÉMIAI ELJÁRÁSOKKAL

### 2.3.1. Égetés

Az RDF kiegészítő tüzelőanyagként történő felhasználásának egyik legjellemzőbb területe a cementipar. Az RDF cementipari felhasználásának előnyei közé sorolható, hogy a képződő hamu nem hulladékként jelenik meg a rendszerben, hanem a termék részévé válik. Valamint az alapanyag kezdeti klórtartalma is főként alkálifém- és alkáliföldfém-kloridok ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ) formájában a klinkerágyba kerül [17]. Azonban a túlzott RDF felhasználás a cement minőségének romlásához is vezethet. Annak érdekében hogy ezt elkerüljék rendszerint az RDF gyártó és felhasználó által kötött szerződésekből klórtartalomra vonatkozó szigorú előírásokat rögzítenek [18,19]. A klórtartalom nemkívánatos hatásai miatt általában legfeljebb 15 m/m% RDF-et alkalmaznak

kiegészítő tüzelőanyagként, ugyanis ebben az arányban a tüzelőanyaghoz keverve még nem befolyásolja károsan a klinker minőségét [20]. Magyarországon a Duna-Dráva Cement Kft. cementgyáraiban 292 ezer tonna, a Lafarge Magyarország Kft. esetében 156 ezer tonna RDF felhasználására van lehetőség évente [13].

A cementipar mellett jelentős mennyiségű RDF kerül felhasználásra hőerőművekben. Számos európai országban (pl. Dánia, Finnország, Németország, Hollandia, Svédország) jellemző gyakorlat, hogy hulladék alapú másodlagos tüzelőanyagokat égetnek együtt széntüzelésű erőművekben. Az RDF minőségére vonatkozó elvárásokat legfőképpen a fő tüzelőanyag típusa, valamint az alkalmazott technológia határozza meg. Az antracittüzelésű erőműben csak nagyobb fűtőértékű (>20 MJ/kg), kisebb hamutartalmú RDF-et hasznosítanak, ezzel szemben egy lignittüzelésű technológiánál kevésbé szigorúak az elvárások (fűtőértéke >11 MJ/kg és nagyobb a megengedett hamutartalom is) [21]. Magyarországon az egyik legnagyobb felhasználó jelenleg a Mátrai Erőmű, ahol a termelt villamos energia 2%-a RDF elégetéséből származik [22].

Emellett Magyarország hulladékgazdálkodási rendszere jelenleg is átalakulóban van. A legfrissebb változás, hogy 2023. július 1-től a MOL Nyrt. felel az évi mintegy 5 millió tonna TSZH begyűjtéséért és kezeléséért. Célul tűzték ki, hogy 2040-ig az újrahasznosítási arányt 65%-ra növelik, a deponált hulladék mennyiségét pedig a jelenlegi 50%-ról 10%-ra csökkentik. Céljaik megvalósításának részét képezi egy új, évente legalább 100 ezer tonna hulladék energetikai hasznosítására alkalmas létesítmény is [5].

### **2.3.2. Pörkölés**

A pörkölés egy viszonylag alacsony hőmérsékleten (200-300 °C) történő hőkezelési eljárás. Az RDF felhasználás során felmerülő leggyakoribb problémák közé tartozik az anyag egyes tulajdonságainak (pl. fűtőérték, nedvességtartalom) változékonysága. Pörköléssel csökkenthető az alapanyag nedvesség-, higany- és klórtartalma, valamint növelhető annak fűtőértéke, így ez az eljárás lehetőséget nyújt egy jobb minőségű tüzelőanyag előállítására [23,24]. Csökkentett klórtartalma következtében égetésekor kisebb mértékben képződnek dioxinok és furánok [25]. Az előállított kokszt potenciális felvevőpiacai lehetnek a cementgyárak és az erőművek. Nem csak az égetéssel történő hasznosítás során lehet előnyös az alapanyag ilyen irányú előkezelése. Kuo és társai [24] megfigyelték, hogy a pörköléssel kezelt települési hulladék elgázosításakor csökkent a sósav- és kátrányképződés.

Habár az RDF felhasználásának a hulladékhasznosító létesítményekben számos előnye van, az RDF egyes tulajdonságai (heterogenitás, nagy nedvességtartalom, rossz őrlhetőség, nagy klór- és

hamutartalom) okozhatnak kihívást. Az említett nehézségekre megoldást jelenthet az RDF pörkölése, melynek hatására a minőségi paraméterek nagymértékű javulása érhető el [26].

### 2.3.3. Pirolízis

Pirolízisnek nevezzük azt az eljárást, amely során nagy hőmérsékleten (400-900 °C) és oxigénmentes vagy oxigénszegény atmoszférában valósul meg a szerves anyagok kémiai lebontása [27]. A pirolízis szilárd, folyékony, valamint gáz halmazállapotú termékeinek mennyiségét és összetételét főként a felhasznált alapanyag típusa, a reaktor hőmérséklete és felfűtési sebessége, továbbá az alapanyag tartózkodási ideje határozzák meg [28].

A különböző termékek kihozatala befolyásolható a főbb technológiai paraméterek változtatásával. Ennek lehetőségeit a 2. táblázat mutatja be, ugyanakkor a lassú, hagyományos/konvencionális és gyors pirolízisre jelenleg nincs általánosan elfogadott definíció, a különböző eljárások közötti határokkal kapcsolatban nem teljes az egyetértés a szakirodalomban [27].

2. táblázat: Egyes technológiai paraméterek hatása a termékek kihozatalára [27]

Technológia	Tartózkodási idő	Felfűtési sebesség	Hőmérséklet	Fő termékek
Lassú pirolízis	Néhány óra vagy akár napok	Nagyon lassú	400 °C	kokszt
Hagyományos pirolízis	5-30 perc	Közepes	400-600 °C	kokszt, folyadék, gáz
			700-900 °C	kokszt, gáz
Gyors pirolízis	<2 s	Gyors	400-650 °C	folyadék
	<1 s	Gyors	650-900 °C	folyadék, gáz
	<1 s	Nagyon gyors	>1000 °C	gáz

A lassú pirolízist kis felfűtési sebesség (~1 °C/s) és hosszú tartózkodási idő jellemzi. Főként kokszt előállítására alkalmazzák. A hagyományos pirolízis nagyobb hőmérsékleteken, rövidebb idő alatt játszódik le, mint a lassú pirolízis, továbbá már egyaránt alkalmas szilárd, folyékony és gáz halmazállapotú termékek előállítására is. Mivel gyors pirolízis során rendkívül rövid idő alatt szükséges a szemcséket nagy hőmérsékletre hevíteni, ennél a technológiánál a legkisebb a kiindulási anyag optimális szemcsemérete (<1 mm). Gyors pirolízisre a viszonylag heterogén összetételű alapanyagok alkalmasabbak [29].

A képződő kokszot, mivel jellemzően nagy fűtőértékkel rendelkezik, gyakran égetéssel hasznosítják. Ugyanakkor a pirolízis hatására megnövekedett fajlagos felülete és pórustérfogata következtében minimális kezeléssel hatékony adszorbens is előállítható belőle [30,31].

A képződő gázok felhasználásának is több módja ismert. Ezek közül a legegyszerűbb és ezáltal leggyakrabban alkalmazott a direkt égetés. Amennyiben az égetést gázmotorban végzik, vagy nagyobb piaci értékkel rendelkező terméket kívánnak előállítani a pirolízis gázból, amely akár vegyipari alapanyagként is hasznosítható komplex gáztisztítási eljárásra is szükség van [27].

A pirolízis olajok szintén hasznosíthatók égetéssel, vagy finomításukat követően üzemanyagok, vegyszerek előállítására is alkalmasak lehetnek [27]. A települési szilárd hulladékokból származó olajok főként aromás szénhidrogénekből, benzol származékokból és oxigenátokból állnak. Előállításuk során meghatározó a megfelelő hőmérséklet alkalmazása, továbbá az alapanyag összetétele is nagy hatással van az előállítható olaj minőségére. A települési hulladékban lévő egyes műanyagok alkalmasak lehetnek jó minőségű pirolízis olaj előállítására, azonban ezek között is akadnak kivételek. A PCV hőbontása során a folyékony pirolízis termék összetevői között megjelenik a HCl, így csökken az aromás szénhidrogének aránya, továbbá a HCl elősegítheti dioxinok és furánok képződését a termék további hasznosítása során [32].

A pirolízis hatékonysága jelentős mértékben növelhető megfelelő katalizátorok alkalmazásával. A katalizátorok alkalmazásának több módja ismert: felhasználhatók közvetlenül az alapanyaghoz keverve, elhelyezhetők a pirolízis reaktorban, vagy egy különálló reaktorban is. Ezzel a módszerrel bizonyos mértékben befolyásolható az előállított termékek mennyisége és összetétele, valamint növelhető a reakció sebessége. A katalitikus pirolízis elterjedését a katalizátorok magas ára korlátozza. A katalizátorok többszöri használata, természetes anyagok alkalmazása vagy a katalizátor mennyiségének csökkentése lehetőség nyújthat költséghatékony technológiák kialakítására. A természetes katalizátorok (pl. dolomit, zeolitok) jellemzően olcsóbbak, mint a mesterségesen előállított katalizátorok és további előnyük, hogy kevésbé érzékenyek az alapanyagban található különböző szennyezőkre, így hosszabb ideig alkalmazhatók [33].

A pirolízis során alkalmazott reaktorok között megkülönböztetünk közvetett és közvetlen fűtésű rendszereket. Direkt fűtés során a pirolízis és a hőenergiát szolgáltató parciális égés egy térben zajlik. Ezzel a kialakítással érhető el a legkedvezőbb hőátadási viszonyok. A közvetlen fűtésű reaktorok szabályozása a bonyolultabb, valamint nő a gáztermékek szén-dioxid, víz és nitrogén-oxid tartalma. Bár a reaktorfalán keresztül történő közvetett fűtésű reaktorok hatásfoka kisebb, ugyanakkor ezek a rendszerek jól szabályozhatók [34].

A pirolízis egyik előnye más termikus technológiákkal szemben, hogy redukáló közegben játszódik le, jellemzően alacsonyabb hőmérsékleten, mint az égetés vagy az elgázosítás, ezáltal kisebb mértékű a dioxinok, furánok és a termikus  $\text{NO}_x$  képződése [27]. Viszonylag új technológiák közé tartozik a plazma, valamint a mikrohullámú pirolízis. A plazma technológia során a hulladékot  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  feletti hőmérsékletre hevítik plazma ív segítségével, melynek hatására szintézisgáz termelődik és üvegszerű salak állítható elő. Ez egy rendkívül hatékony, ugyanakkor nagy költségű technológia, amit napjainkban főként veszélyes hulladékok ártalmatlanítására használnak. A mikrohullámú eljárást homogénebb anyagok (szennyvíziszap, műanyagok, gumi) esetén vizsgálták. Szintén hatékony és gyors módszer, ugyanakkor az alapanyag nagyfokú előkészítését igényli. Üzemeltetése költséges és heterogén települési hulladékokra kevésbé alkalmazható [28].

#### 2.3.4. Elgázosítás

Elgázosításnak nevezzük azt az eljárást, amely során a karbontartalmú alapanyagokból azok részleges oxidálásával egy főként hidrogént, szén-monoxidot, metánt és szén-dioxidot tartalmazó gázkeveréket, ún. szintézisgázt állíthatunk elő. A folyamat melléktermékeként képződhet még kátrány, ami folyékony szénhidrogének keveréke [35]. A kátrányképződést fontos minimálisra csökkenteni, mert lerakódásokat képezhet a rendszerben. A leválasztását követően kezelni szükséges, mivel lerakása kedvezőtlen környezeti hatásokkal jár. A kátrányképződés katalizátorok (pl. dolomit, alkálifémek, nikkel, olivin) alkalmazásával jelentős mértékben csökkenthető [36]. A katalitikus elgázosítás lehetőséget nyújthat arra is, hogy a szintézisgáz összetételét bizonyos mértékben befolyásolni tudjuk. Wang és társai [37] nikkeltartalmú módosított dolomit katalizátor segítségével növelték a szintézisgáz hidrogéntartalmát vízgőzzel történő TSHZ elgázosítás során.

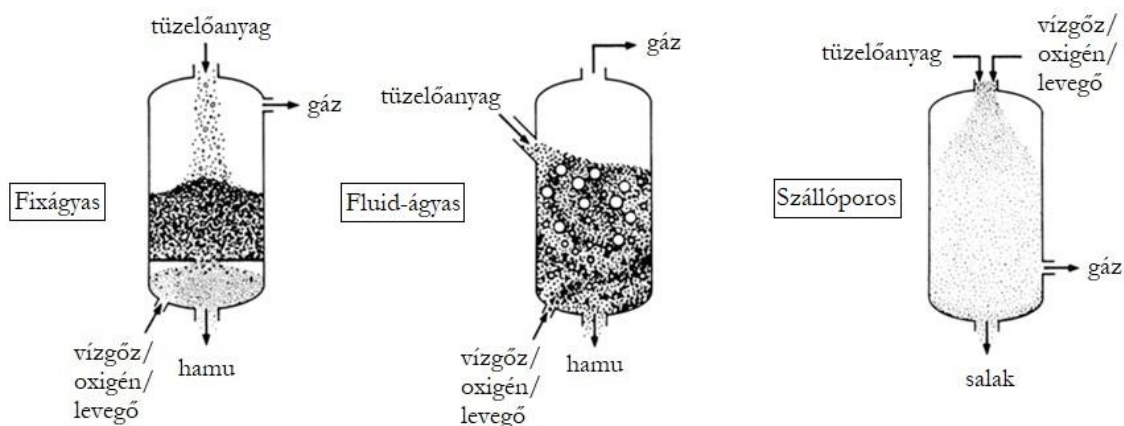
Az elgázosítás során lejátszódó fő reakciókat a 3. táblázat mutatja be. Tiszta oxigénnel vagy levegővel történő elgázosítás során az oxigén reagál egyrészt a szilárd fázisban lévő karbonnal szén-monoxidot (1), valamint szén-dioxidot (2) képezve. Ugyanakkor az oxigén reagál a gáz fázisban lévő anyagokkal is (3-6). A lejátszódó oxidációs reakciók által termelt hő elegendő az endoterm reakciók végbemeneteléhez. Gőzgázosítási reakciónak nevezzük a vízgőz karbonnal való reakcióját (7). A vízgáz reakció a vízgőz és a szén-monoxid között spontán megy végbe a nagy hőmérséklet hatására (8). A metán reformálási reakciónak földgázból történő szintézisgáz katalitikus előállításánál van nagyobb szerepe, de szénelgázosítás során is megjelenik (9). A szilárd fázisban lévő karbon reakcióját a képződött szén-dioxiddal Boudouard reakciónak nevezzük (11), ami reverzibilis reakció, ugyanakkor a fordított Boudouard reakció nagyságrendekkel lassabban megy végbe. Metanálási reakcióként (12) ismert a karbon és az elgázosítás során képződött

hidrogén reakciója. Metán képződésével nő a termék-gáz fűtőértéke, ugyanakkor ez a reakció is rendkívül lassan játszódik le [38].

3. táblázat: Elgázosítás során lejátszódó fő reakciók [38]

Reakcióegyenlet	$\Delta H_0$ (kJ/mol)	Reakció megnevezése	
Oxigénnel végbemenő (exoterm) reakciók:			
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	-246,3	generátorgáz reakció	(1)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-406,4		(2)
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	-567,3		(3)
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	-482,2		(4)
$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2$	-71,44		(5)
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-801,1		(6)
Vízgőzzel lejátszódó reakciók:			
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+118,4	gőzgázosítási reakció	(7)
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-42,3	vízgáz reakció	(8)
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	+206,2	metán reformálás	(9)
$2C + 2H_2O \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	-11,3	közvetlen metanizálás	(10)
Egyéb reakciók:			
$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+160,9	Boudouard reakció	(11)
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-87,4	metanálás	(12)
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-205,8		(13)
$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	-248,4		(14)

Főbb reaktortípusok alapján megkülönböztetünk fixágyas, fluidágyas és átáramlásos/szállóporos elgázosítókat (3. ábra).



3. ábra: Fő elgázosító reaktor típusok [39]

A legelterjedtebb típusok közé tartoznak a fixágyas kialakítású reaktorok. Ezek esetében legnagyobb a megengedett maximális szemcseméret az alapanyagot tekintve [36]. A fixágyas rendszerek viszonylag egyszerű kialakításúak, lehetnek egyen- és ellenáramúak. Az egyenáramú reaktorok esetében mind az alapanyagot, mind az elgázosító közeget ugyanazon oldalról adagolják be. Ellenáramú kialakításnál az alapanyag és az elgázosító közeg bevezetése ellentétes irányból történik. Hátránya, hogy nagymértékű kátrányképződés jellemzi ezeket a rendszereket [40]. A fixágyas rendszerek többnyire viszonylag kis kapacitásúak, egyrészt mert az optimális körülmények biztosítása miatt korlátozottak a reaktor méretei. Másrészt más rendszerekhez képest hosszabb tartózkodási idő szükséges az alapanyagok megfelelő mértékű lebontásához. Előnye ugyanakkor, hogy nagy nedvesség- és hamutartalmú, durva szemcseméretű alapanyagok (pl. TSZH) elgázosítása is megvalósítható.

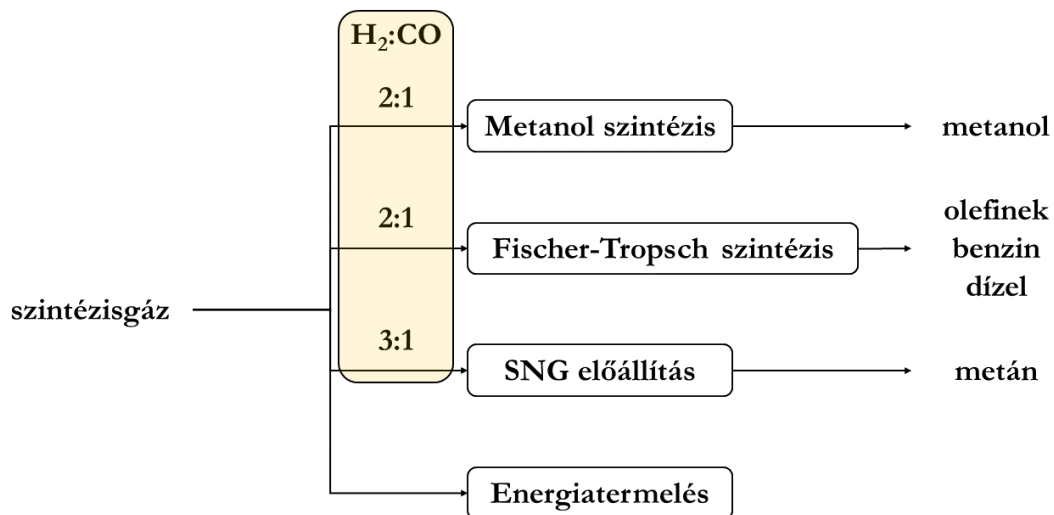
A fluidágyas rendszereknél szemcsés szilárd anyagok (pl. kvarc szemcsék) közvetítik a hőt az elgázosítandó alapanyagok. A reaktor alján egy gázközeg egyenletes sebességgel történő befúvatásával hozzák létre a lebegő ágyat, amelyre felülről adagolják az elgázosítani kívánt alapanyagot. Általában nagy hőmérsékleten üzemelnek (1300-1750 °C), a reakciók gyorsan lezajlanak, így sokkal rövidebb tartózkodási idő elegendő, mint a fixágyas rendszereknél. Minimális kátrány- és kokszképződés jellemzi őket [41]. Az átáramlásos kialakításnál a porított alapanyag és az elgázosító közeg keverékét együtt vezetik be nagy sebességgel a reaktorba [40].

A szintézisgáz összetételét meghatározza az alapanyag összetételén és az üzemeltetési körülményeken túl az alkalmazott elgázosító közeg, ami lehet vízgőz, oxigén, levegő, szén-dioxid vagy ezek különböző arányú keveréke. Vízgőz alkalmazásakor hidrogénben gazdag gázelegyet kapunk. Levegő/oxigén alkalmazásakor a reakciók végbemeneteléhez szükséges hőmennyiség többnyire biztosítható a reaktorban lejátszódó parciális égési reakciók által. Alacsony költsége miatt számos helyen alkalmaznak levegőt, ugyanakkor az így előállított gázelegy kis fűtőértékű a benne lévő nagy mennyiségű nitrogén miatt [42].

Habár a szintézisgáz hasznosításának legelterjedtebb módja a hő- és villamosenergia előállítás, megfelelő tisztaságú és összetételű gáz esetén egyéb felhasználási módokra is lehetőség nyílik. Az egyes felhasználási módokhoz más-más összetételű szintézisgázra van szükség (4. ábra).

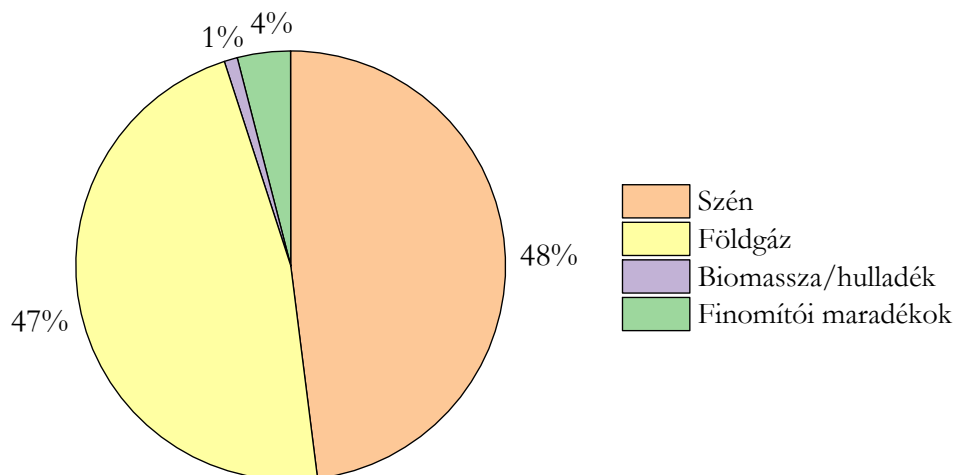
Előkezelt települési hulladékból történő metanol előállítására példa a kanadai Enerkem vállalat, ahol a metanolgyártás alapanyagául szolgáló szintézisgáz előállítását buborékoltatott fluidágyas elgázosítóban végzik. Az így előállított szintézisgáz Fischer-Tropsch-eljárással folyékony üzemanyagok előállítására is alkalmas lehet [35].





4. ábra: A szintézisgáz összetételére vonatkozó elvárások felhasználási mód szerint [43]

A szintézisgáz iránti kereslet folyamatosan növekszik és a szintézisgáz előállítás legfontosabb alapanyagai jelenleg is fosszilis energiahordozók. A Global Syngas Technologies Council (GSTC) adatbázisa [44] alapján a 2018-ban termelt szintézisgázoknak mindössze 1%-át állították elő hulladék vagy biomassza felhasználásával. Ugyanakkor egyre nagyobb teret nyernek a piacon alternatív alapanyagokat felhasználó technológiák is.



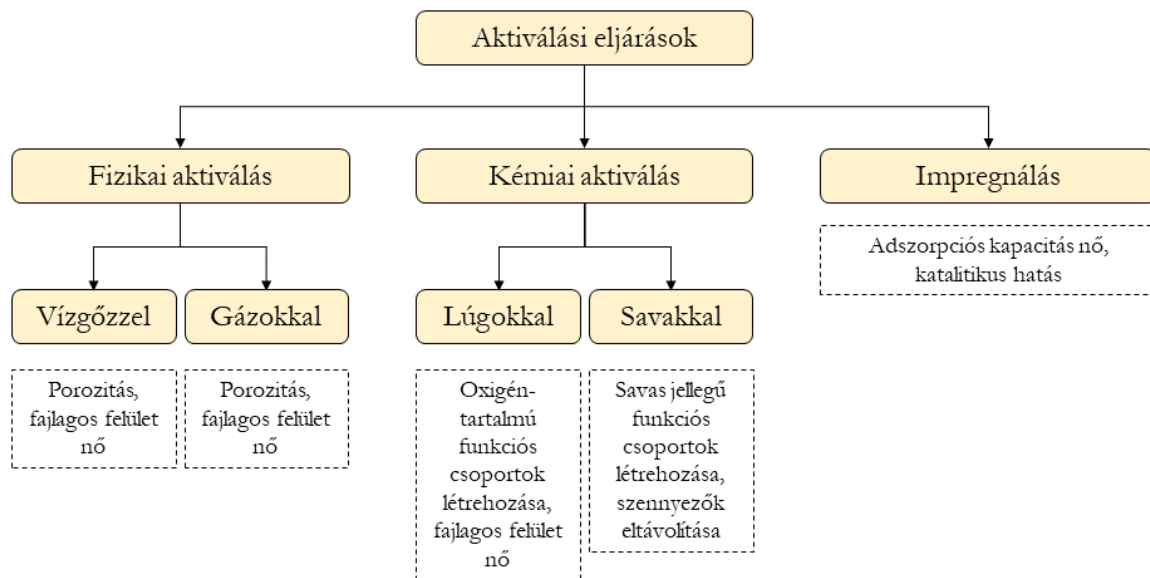
5. ábra: Szintézisgáz előállítás alapanyagainak megoszlása (2018) [44]

Fontos figyelmet szentelni a képződő maradékanyagok mennyiségére és összetételére is, melyek szintén befolyásolják a technológia gazdasági fenntarthatóságát és környezeti hatásait. Az elgázosítás szilárd maradékanyagai technológiától függően lehetnek üvegszerű salak, hamu és pernye. Az elgázosítás egyik előnye, hogy jellemzően kevesebb pernye képződik, mint égetés során [45].

## 2.4. AKTÍV SZÉN ELŐÁLLÍTÁS TELEPÜLÉSI HULLADÉKBÓL

Az aktív szén egy porózus szerkezetű, karbon alapú anyag, amelyet előszeretettel alkalmaznak a szennyvíz- és levegőtisztításban adszorbensként. Az aktív szénnek egyik fő előnye a zeolitokhoz és a polimer alapú adszorbensekhez képest a savas vagy lúgos és mérgező környezetekkel szembeni ellenállás. Becslések alapján évente megközelítőleg 100 000 tonna aktív szenet állítanak elő. A leggyakrabban használt aktív szén források a fa, az antracit, a feketeszen, a lignit és a kókuszdió. De gyakran állítanak elő aktív szenet például olíva- és mandulahéj felhasználásával is. Napjainkban egyre erősödnek a hulladékok nyersanyagként való hasznosítására irányuló törekvések számos területen, így az aktív szén gyártásban is. Az aktív szén olyan mezőgazdasági maradékanyagokból is előállítható, mint az rizs, kukoricaszár, bagasz, gyümölcs magok (cseresznye- és sárgabarackmag, szőlőmag), gyümölcspép, csontok és kávébab. Az aktív szén előállításához használt nyersanyaggal szemben támasztott követelmények, hogy nagy mennyiségben álljon rendelkezésre, valamint legyen olcsó és biztonságos [46].

Az aktív szén előállítás folyamata elszenesítésből (pirolízis) és aktiválásból áll. Az elszenesítés inert atmoszférában történik jellemzően 500-800 °C hőmérsékleten [47]. A kokszok aktiválásának főbb módszereit a 6. ábra mutatja be.



6. ábra: Aktiválás módszerei aktív szén előállítás során ([48] alapján)

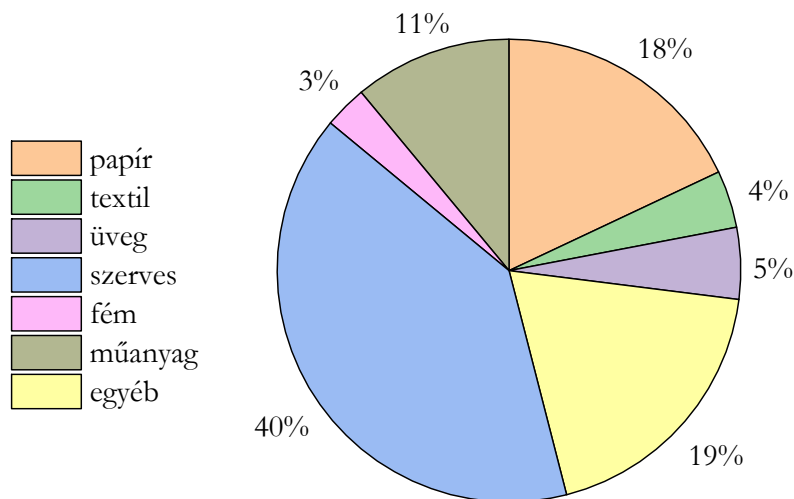
A fizikai eljárások során az elszenesített alapanyagot vízgőz vagy szén-dioxid segítségével aktiválják. A vízgőzzel történő aktiválás során a kokszot alkotó illék és fix karbon egy része szén-monoxiddá és szén-dioxiddá alakul, miközben az anyag fajlagos felülete és pórustérfogata növekszik. Szén-dioxiddal történő aktiválás során a szén-dioxid reakcióba lép az alapanyag karbontartalmával,

melynek hatására szén-monoxid szabadul fel és a szilárd anyagban mikropórusos szerkezet alakul ki [49]. Vízgőzzel történő aktiválás során a 3 legmeghatározóbb tényező a hőmérséklet, a vízgőz-karbon arány és az aktiválás időtartama. Általánosságban a pórusok térfogata és a fajlagos felület növekszik az aktiválás időtartamának és hőmérsékletének növelésével. Ugyanakkor nagy hőmérsékleten a túl hosszú ideig végzett aktiválás ellentétes hatást fejthet ki. Ekkor a mikropórusok közötti felületek fokozatosan eltűnnek, a mikropórusok összenyílnak és mezo-, valamint makropórusok jönnek létre. Így végsősoron csökken a teljes mikropórustérfogat és az anyag fajlagos felülete is [50].

A kémiai aktiválás elvégezhető a szenesítés során (egylépcsős folyamat) vagy azt követően (kétlépcsős folyamat). A kémiai aktiválás történhet savakkal, melynek célja, hogy az anyag felületén új, savas jellegű funkciós csoportokat hozzanak létre [49]. A savas funkciós csoportok jelenlétének köszönhetően az oldott nehézfémek könnyebben távolíthatók el a szennyvizekből, mert a negatív töltésű savas csoportok előszeretettel alakítanak ki fémkomplexeket az oldatban lévő fémionokkal [51]. Széles körben elterjedten alkalmazott savak erre a célra a kénsav, sósav, salétromsav, oxálsav, foszforsav és citromsav. A savval történő kezelés további célja, hogy eltávolítsák a nem kívánatos fémes szennyezőket. A kémiai aktiválás történhet lúggal is. A lúgos aktiválás célja a fajlagos felület növelése és oxigéntartalmú felületi funkciós csoportok létrehozása [49]. A lúgos kezelés hatására a szervesanyag-megkötő képesség növekszik [51]. A lúgos aktiválás során reagensként általában nátrium-hidroxidot vagy kálium-hidroxidot alkalmaznak [49]. Az aktiválás történhet impregnálással is, amely során az adszorbens felületét jellemzően valamilyen fémes anyaggal bevonják. Ez az eljárás a fluoridok, cianidok és nehézfémionok megkötését fokozza. Az adszorpciós kapacitás annak ellenére nő, hogy az impregnálás hatására a fajlagos felület csökken, hiszen a mikropórusokat elzárja az impregnáló anyag. Az adszorpciós kapacitás növekedését az okozza, hogy a kezelés hatására a fizikai szorpció mellett kemisorpció is lejátszódik [51].

A jelentős hulladékképződéssel és a vízkészletek állapotával kapcsolatos aggodalmak következtében a szakirodalomban folyamatosan nagy számban jelennek meg tanulmányok, amelyek különböző szennyezők megkötését kutatják hulladékokból előállított adszorbensek segítségével. A tanulmányok egy része mindössze egy-egy hulladék komponens vizsgálatát tűzte ki célul.

A kommunális hulladék egyik fő összetevője a papírhulladék, amelyből 2021-es adatok alapján évente több, mint 414 millió tonnát állítanak elő [52] és átlagosan az Európai Unióban képződő települési szilárd hulladék 18%-át teszi ki [53].



7. ábra: A TSZH átlagos összetétele az Európai Unióban [53]

Már 25 évvel ezelőtt is jelent meg tanulmány [54] papírhulladékból történő aktív szén előállítására vonatkozóan, ami a mai napig aktívan kutatott terület és azóta már számos különféle papírhulladék-típusra (karton [55–57], fénymásoló/írólap [58,59], újságpapír [60,61]) kiterjedtek a kutatások. Ezeknél a kutatásoknál az aktív szén előállítása során alkalmazott hőmérséklet széles tartományban változott (300-900 °C). Általában kémiai aktiválást alkalmaztak, különféle aktiválószeres – pl.  $ZnCl_2$  [55,58,59],  $KOH$  [55,58,61],  $H_3PO_4$  [57–59] – alkalmazásával. Egy tanulmányban [59] három aktiválószer ( $H_3PO_4$ ,  $K_2C_2O_4$ ,  $ZnCl_2$ ) hasonlítottak össze, erről életcikluselemzést is készítettek. Pirolízist megelőzően a  $H_3PO_4$  és a  $ZnCl_2$  alkalmazása nagyobb bioolaj-hozamot és kisebb mértékű gázképződést eredményezett. Aktiválás szempontjából a  $K_2C_2O_4$  és a  $ZnCl_2$  sokkal hatékonyabb volt a mikro- és mezopórusok létrehozásában, mint a  $H_3PO_4$ , így az aktív szén nagyobb fajlagos felülettel ( $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) rendelkezett. Az életcikluselemzés alapján a legkisebb környezeti hatással a  $K_2C_2O_4$  rendelkezett, míg a  $ZnCl_2$  volt a legkedvezőtlenebb aktiválószer.

Napjainkban a műanyagok alternatív hasznosítási lehetőségeire – beleértve az aktív szén előállítást – is kiemelt figyelem irányul. Az évek során kísérleti úton bebizonyították, hogy a műanyag hulladékból készült aktív szenek hatékonyan alkalmazhatók a különféle festékanyagok, fenolvegyületek, peszticidek és antibiotikumok eltávolítására vízből, katalizátor szerepét tölthetik be a hulladék étolaj zöld üzemanyaggá történő átalakításában, valamint felhasználhatók olyan gázok megkötésére, mint a  $H_2$ , a  $CO_2$  és a  $CF_4$  [62].

Évente megközelítőleg 92 millió tonna textilhulladék keletkezik világszerte, melynek jelentős része végül a települési szilárd hulladék részévé válik [63]. Egyedi tulajdonságaik miatt ma is nagy mennyiségben állítanak elő kevert szálás textíliákat (pl. pamut-poliészter). Ugyanakkor ezeknek a textíliáknak az anyagában történő hasznosítása egyelőre nem megoldott [64]. A textilhulladékok

újrahasznosításának az anyagok keverésétől függetlenül is számos technológiai, gazdasági és környezetvédelmi korlátja van, a szintetikus szálak újrafeldolgozása például általában rendkívül energiaigényes és környezetszennyező [63]. Tehát a textilhulladékok esetében is fontos alternatív hasznosítási módok kutatása. Már számos különféle természetes és szintetikus textilhulladék esetében vizsgálták az aktív szén előállítás lehetőségét és az eredmények azt mutatják, hogy jellemzően ezekből az anyagokból nagy fajlagos felülettel és adszorpciós kapacitással rendelkező aktív szenek állíthatók elő, amik alkalmasak oldott nehézfémek, festékanyagok és gyógyszeripari hatóanyagok megkötésére [65].

Ma már számos olyan tanulmány is elérhető a szakirodalomban, amely nem csak egy-egy hulladék komponens vizsgálatára fókuszál (4. táblázat). Ezek a kutatások az alapanyagok eredete, az aktív szén előállításának módja és a megkötni kívánt szennyező szempontjából is rendkívül változatosak. Mindössze kis számú tanulmány foglalkozott RDF vagy SRF vizsgálatával és a tanulmányok megközelítőleg 65%-a kémiai aktiválást alkalmazott az aktív szén előállítása során.

4. táblázat: Települési hulladékból adszorbens előállítását célzó kutatások a szakirodalomban

Ref.	Alapanyag	Aktív szén előállítás	Célok és eredmények
[66]	<b>TSZH</b> (60% papír, 25% kerti hulladék, 15% textil)	<b>Pirolízis:</b> 400-500 °C <b>Aktiválás:</b> KOH	<b>Acetaminofen</b> és <b>metilénkék</b> adszorpcióját vizsgálták. A metilénkék eltávolítása lényegesen hatékonyabb volt ( $\eta=99,9\%$ ), mint az acetaminofené. A metilénkék adszorpcióját nem befolyásolta a pH, viszont az acetaminofenre vonatkozó adszorpciós kapacitás drasztikusan csökkent, amikor a pH 2-ről 12-re nőtt. Összességében a TSZH-ból származó aktív szenet hatékonyan találták mindkét komponens szennyezett vizekből történő eltávolításában.
[67]	Jellemző <b>TSZH</b> komponensekből készített <b>keverékek</b> (gumi, karton, PVC, akril, WC-papír)	<b>Aktiválás:</b> KOH	<b>Nehézfémek</b> ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ ) adszorpcióját vizsgálták. A karton alapú aktív szén $\text{Cu}^{2+}$ -megkötése volt a legjobb. A $\text{Pb}^{2+}$ és $\text{Zn}^{2+}$ adszorpciója a gumi és karton alapú aktív szén esetén volt a leghatékonyabb. Az 5 komponensű keverék rendelkezett a legnagyobb $\text{Cr}^{3+}$ -megkötő képességgel.
[68]	<b>SRF</b> elgázosítása során keletkező szilárd melléktermék	<b>Aktiválás:</b> vízgőz	SRF elgázosítás során a vízgőz/levegő térfogatáramának hatását vizsgálták festékanyagok ( <b>kongóvörös, kristályibolya</b> ) megkötésére desztillált vizes oldatokból és valódi textilipari szennyvízből. A kevésbé intenzív vízgőzadagolással (37 kg/óra vízgőz 338 kg/óra SRF-hez) előállított koks nagyobb adszorpciós kapacitással rendelkezett, mint az intenzív vízgőzadagolással (104 kg/óra vízgőz 337 kg/óra SRF-hez) előállított minta.

Ref.	Alapanyag	Aktív szén előállítás	Célok és eredmények
[69]	Japánban előállított <b>RDF</b> (főként műanyagok, fa és papír)	<b>Pirolízis:</b> 350 °C, 8 óra <b>Aktiválás:</b> HNO <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> -vízgőz, 850 °C	Az általuk előállított aktív szén <b>dioxin</b> megkötő képességét vizsgálták. Mivel a dioxinok molekulája viszonylag nagy, a mezopórusok arányának nagy jelentősége van a vizsgált adszorbensek dioxinmegkötő képességére vonatkozóan. A HNO <sub>3</sub> -val történő előkezelésnek nagy jelentősége volt a porozitás növelésében. Eredményeiket egy kereskedelmi forgalomban lévő aktív szénnel is összehasonlították. Az általuk előállított adszorbens mezopórus-térfogata meghaladta a referencia aktív szénét.
[70]	<b>TSZH</b> (Austin, USA)	<b>Pirolízis:</b> 400-600 °C <b>Aktiválás:</b> KOH	A pirolízis hőmérsékletének hatását vizsgálták az aktív szén <b>As(V)</b> megkötő képességére. A kokszok maximális egyensúlyi megkötő kapacitása el érte a 24,49 mg/g-ot. A KOH-dal történő előkezelés hatására sikerült tovább növelni az adszorpciós kapacitást 30,98 mg/g-ra, köszönhetően a megnövekedett fajlagos felületnek, pórustérfogatnak és a felületi funkciók csoportok változásának
[71]	<b>TSZH</b> -ból leválasztott <b>biofrakció</b>	<b>Pirolízis:</b> 450 °C	<b>Toluol</b> és <b>etilbenzol</b> adszorpcióját vizsgálták. A toluol és az etilbenzol adszorpciója csak mérsékleten függött a pH-tól (pH=3...10). Bebizonyították, hogy a TSZH-ból előállítható olyan olcsó adszorbens, ami alkalmas a hulladéklerakók csurgalékvizében lévő toluol és az etilbenzol eltávolítására.
[72]	<b>Települési szerves hulladék</b> (növényi maradványok, ételhulladék)	<b>Pirolízis:</b> 300-700 °C <b>Aktiválás:</b> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Mezopórusos aktív szenet állítottak elő. Vizsgálták az aktiválás hőmérsékletének, a reagens koncentrációjának valamint az aktiválás időtartamának hatását az előállított aktív szén jellemzőire. Eredményeik azt mutatták, hogy nagy jelentősége van a kémiai aktiválás során az alkalmazott hőmérsékletnek és a H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> koncentrációjának, míg az aktiválás időtartamának hatása elenyésző. Az optimális körülmények között (700 °C, 2 óra, 30% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) előállított 792,93 m <sup>2</sup> /g fajlagos felületű aktív szén eltávolítási hatékonysága <b>metilénkékre</b> nézve elérte a 100%-ot, Cd <sup>2+</sup> esetén 55%, Pb <sup>2+</sup> esetén pedig 64% volt.
[73]	<b>TSZH</b> (Los Banos, Fülöp-szigetek)	<b>Pirolízis:</b> 500 °C <b>Aktiválás:</b> KOH	Azt vizsgálták, hogy az általuk előállított aktív szén alkalmas lehet-e cserzésből származó <b>króm</b> tartalmú szennyvíz tisztítására. Az adszorpciós kísérletek során megközelítőleg 1 óra elteltével állt be az egyensúlyi állapot. Kísérleteik során a pH (6,5-12) és az adszorbens/oldat arány (0,2-10 mg/mL) hatását vizsgálták. A krómmegkötés hatásfokának maximális értéke elérte a 98,97%-ot (pH = 12, 10 mg/mL).
[74]	<b>TSZH</b>	<b>Pirolízis:</b> mikrohullámú <b>Aktiválás:</b> vízgőz, 800 °C 30 perc	<b>Metilénkék</b> adszorpcióját vizsgálták. A hőmérséklet (20-50 °C) és az adszorbens mennyiségének (0,1-0,8 g / 50 mL) növelése fokozták a megkötött metilénkék mennyiségét. A pH hatása elhanyagolható volt pH=4-8 tartományban.

Ref.	Alapanyag	Aktív szén előállítás	Célok és eredmények
[75]	<b>TSZH</b> (Los Banos, Fülöp-szigetek)	<b>Pirolízis:</b> 500 °C <b>Aktiválás:</b> KOH	<b>Nitrát</b> vizes oldatokból történő megkötését vizsgálták. Vizsgálták a kezdeti nitrátkoncentráció, a pH, valamint az adszorbens mennyiségének hatását az adszorpció folyamatára. A vizsgált tartományokban a pH és a kezdeti szennyezőanyag koncentráció is jelentős hatást gyakoroltak a nitrátmegkötés hatásfokára. Növekedett az adszorbeált nitrát mennyisége abban az esetben, amikor a kezdeti nitrátkoncentráció növekedett és a pH csökkent. Optimális körülmények között (30 mg/L kezdeti koncentráció, pH=2, 10 mg/mL adszorbens) a nitrátmegkötés hatásfoka elérte a 66,97%-ot.
[76]	<b>puhafa</b> <b>SRF</b>	<b>Aktiválás:</b> vízgőz, 800 °C	Azt vizsgálták, hogy az aktív szén alkalmas-e <b>Hg</b> megkötésére füstgázból széntüzelés során. Több szemcseméret frakciót is vizsgáltak (0,2-2 mm; 2-3,15 mm), a legjobb eredményeket a finomabb frakció esetén érték el. Ekkor a higánymegkötés hatásfoka $\eta_{Hg} = 76,5\%$ volt a puhafára és 62,3% SRF-re.
[77]	<b>TSZH</b> (Malajzia) 77,6% szerves 22,4% műanyag	<b>Aktiválás:</b> CO <sub>2</sub> 700-900 °C	Annak lehetőségét vizsgálták, hogy alkalmazható-e a TSZH-alapú aktív szén csurgalékvíz tisztítására. Megfigyelték, hogy minél magasabb az aktiválási hőmérséklet, annál nagyobb az aktív szén fajlagos felülete és pórustérfogata. Megállapították, hogy az általuk előállított aktív szén alkalmas bizonyos <b>nehézfémek</b> kiszűrésére.
[78]	<b>zöldhulladék és</b> <b>TSZH</b> hidrotermális karbonizációjával előállított koksok	<b>Aktiválás:</b> KOH 600 °C	<b>Metilénkék</b> megkötés és <b>jódszám</b> meghatározásával értékelték a kapott aktív szén adszorpció tulajdonságait. A mezopórusok és a mikropórusok mennyisége a KOH/kosz arány növekedésével nőtt.
[79]	<b>RDF</b> (Dél-Korea)	<b>Aktiválás:</b> <u>(a) Fizikai:</u> vízgőz, 700 °C <u>(b) Kémiai:</u> KOH	<b>Cu<sup>2+</sup></b> vizes oldatból történő eltávolítását vizsgálták. A réz eltávolításához optimális pH-érték 5,5 volt, és a vízgőzzel aktivált koks volt a leghatékonyabb. A maximális adszorpció kapacitást 38,17 mg/g-ban határozták meg, ami meghaladja több, korábban bemutatott kis költségű aktív szén adszorpció kapacitását.
[80]	<b>TSZH</b> <b>komponensek</b> (fenyő, karton, gumiabroncs, PVC, akril)	<b>Aktiválás:</b> KOH <b>Pirolízis:</b> 500-800 °C 30-90 perc	Kiválasztották a TSZH 5 jellemző komponensét és az egyes komponensek hatását vizsgálták pirolízis során. 800 °C és 60 perc volt az optimális az aktív szén előállításához. Az egyes komponensek közül a fenyőfa rendelkezett a legnagyobb adszorpció kapacitással. A kétkomponensű keverékek között a fenyőfát és gumit tartalmazó keverék volt a leghatékonyabb a <b>metilénkék</b> eltávolításában. A háromkomponensű keverékek között a fenyőfa, gumiabroncs és akril keveréke mutatta a legjobb adszorpció teljesítményt.
[81]	<b>TSZH</b>	<b>Pirolízis:</b> 550-600 °C	Azt vizsgálták, alkalmazható-e az általuk előállított aktív szén finomítói szennyvizek tisztítására. Eredményeit azt mutatták, hogy a TSZH-alapú aktív szén hatékonyan alkalmazható szennyezők eltávolítására finomítói szennyvízből.



Ref.	Alapanyag	Aktív szén előállítás	Célok és eredmények
[82]	PET, gumibroncs, RDF, fermentálási maradék	<b>Pirolízis:</b> 500 °C <b>Aktiválás:</b> 850 °C vízgőz Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Céljuk volt megvizsgálni aktív szén előállításának lehetőségét különböző hulladékokból. Adszorptívumként <b>fenolt</b> és <b>Black5 festékanyagot</b> alkalmaztak. Megállapították, hogy a PET-ből és hulladék gumibroncsból előállított, mezopórusokban gazdag aktív szének meglehetősen nagy adszorpciós kapacitással rendelkeztek a nagy molekulák esetén is.

Az RDF-fel foglalkozó kutatásoknál fontos figyelembe venni, hogy olyan területekre vonatkoznak (Japán, Dél-Korea), ahol a nemzetközi RDF-szabványok hiányából és az életmódbeli, valamint éghajlati különbségekből eredően ez az RDF jelentősen különbözhet az Európában előállított RDF-től. Ezáltal felmerül a kérdés, hogy általános érvényűnek tekinthetőek-e ezek az eredmények és az Európában előállított RDF is hasonló paraméterekkel rendelkező aktív szén előállítását teszi-e lehetővé?

## 2.5. FENOLADSORPCIÓ

Biomasszák elgázosítása során nehézségeket okozhat a kátrányképződés. A szintézisgázban lévő kátrány mennyiségének csökkentése történhet primer és szekunder eljárásokkal. A primer módszerek során a kátrányképződés megelőzésére törekednek, míg a szekunder módszerek a szintézisgáz tisztításával érik el a kátrány mennyiségének csökkentését. A különböző tisztítási technológiák közül a fizikai eljárásokat alkalmazzák leggyakrabban. A fizikai eljárások között megkülönböztetünk száraz és nedves eljárásokat. A szintézisgáz nedves tisztítása során keletkező szennyvizet megfelelően kezelni szükséges. Ennek a szennyvíznek a fő komponensei jellemzően különböző fenolvegyületek [83]. A fenol jellegzetes szagú aromás szerves vegyület, amelyben a benzolgyűrűhöz egy hidroxilcsoport kapcsolódik. Szerves oldószerekben jól oldódik, vízben mérsékelten, 68 °C felett pedig teljesen oldható. Tiszta állapotban színtelen, de levegőn könnyen elszíneződik, rózsaszínné, majd barnává válik. Főbb fizikai és kémiai tulajdonságait az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat: A fenol fő fizikai és kémiai tulajdonságai [84]

<b>Képlet</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
<b>Molekulatömeg</b>	94,1 g/mol
<b>Forráspont</b>	182 °C
<b>Olvadáspont</b>	41 °C
<b>Sűrűség</b>	1,06 g/cm <sup>3</sup>
<b>Oldékonyság vízben, 20 °C-on</b>	84 g/L



Bőrrel érintkezve vagy szembe kerülve maró hatású. Lenyelve és belélegezve mérgező. Az Európai Unió és Egyesült Államok Környezetvédelmi Ügynöksége a kiemelten kezelendő szennyező anyagok közé sorolja [85,86]. Fenolt nagy mennyiségben használnak fenolgyanták gyártása során. A fenolgyanták fő felhasználói közé tartozik az építő- és autóipar. A fenol alapanyagául szolgál még a kaprolaktám és biszfenol A előállításnak, amelyek a nylon és az epoxigyanták fontos adalékanyagai [87]. Fenoltartalmú szennyvizek számos ipari technológiánál keletkeznek, többek között polipropiléngyártás [88] és kőolajfinomítás [89] során, továbbá a papír-, gyógyszer- és textiliparban [90,91]. Az ipari szennyvizekben a fenolvegyületek koncentrációja széles koncentráció-tartományban, 1 mg/L és 7000 mg/L között változik [92]. A fenolvegyületek adszorpciós módszerrel történő eltávolítása során gyakran alkalmaznak zeolitokat és agyagokat. Khalid és társai [93] négy zeolit fenolmegkötő képességét vizsgálták és hasonlították össze egy aktív szénnel. Az egyik vizsgált zeolit viszonylag kis oldott fenolkoncentráció (1,6 mg/L) esetén jobb eredményeket mutatott, mint az aktív szén. Mustapha és társai [94] adszorbensként egy természetes agyagot vizsgáltak. A fenoladszorpciós kísérletek során figyelemmel kísérték a pH, hőmérséklet, idő és a kezdeti fenolkoncentráció hatását az adszorpció hatásfokára. A kísérletek során 100 mg adszorbent adtak hozzá 100 mL fenololdathoz. Publikációjukban arról számolnak be, hogy a vizsgált agyag az oldott fenol akár 60-70%-át is megkötötte már 5 óra elteltével. A hőmérsékletnövekedés hatására azonban az adszorpció hatékonysága csökkent. Aktív szenek szintén hatékonyan alkalmazhatók fenolvegyületek megkötésére vizes oldatokból. Azonban a szerkezeti és felületi tulajdonságok mellett a szemcseméret is meghatározó tényező. A víztisztítás hatékonyságát tekintve kiemelkedő eredményeket értek el karbon nanocsövek alkalmazásával [86]. Az elmúlt években számos nemzetközi kutatás foglalkozott új, potenciális adszorbensek vizsgálatával, amelyek hatékonyan alkalmazhatók fenol megkötésére. A 6. táblázatban ilyen kutatásokat gyűjtöttem össze. Az adszorbensek alapanyagai az esetek többségében biomasszák, de különféle hulladékokkal (cigarettaacsi, PET, gumi, RDF) végzett kísérletekre is találhatunk példákat. Az adszorbensek előállítása során a szerzők eltérő eljárásokat alkalmaztak, ugyanakkor az eljárások alapvető lépései szinte minden esetben megegyeztek. A szárítást 40-110 °C-on végezték. Az aktív szenek előállítása során a szenesítést egy vagy több lépcsőben 250-700 °C maximális hőmérsékleten végezték el. A megfelelő pórusszerkezet kialakítása érdekében az aktív szén előállítási folyamat magába foglalt egy kémiai és/vagy fizikai aktiválási lépcsőt. A fizikai aktiválás során szén-dioxidot, levegőt vagy vízgőzt alkalmaztak 850 °C-on. A kémiai aktiválás során reagensként kálium-hidroxidot, nátrium-hidroxidot vagy foszforsavat alkalmaztak. Az impregnálást vas- vagy cink-kloriddal valósították meg.

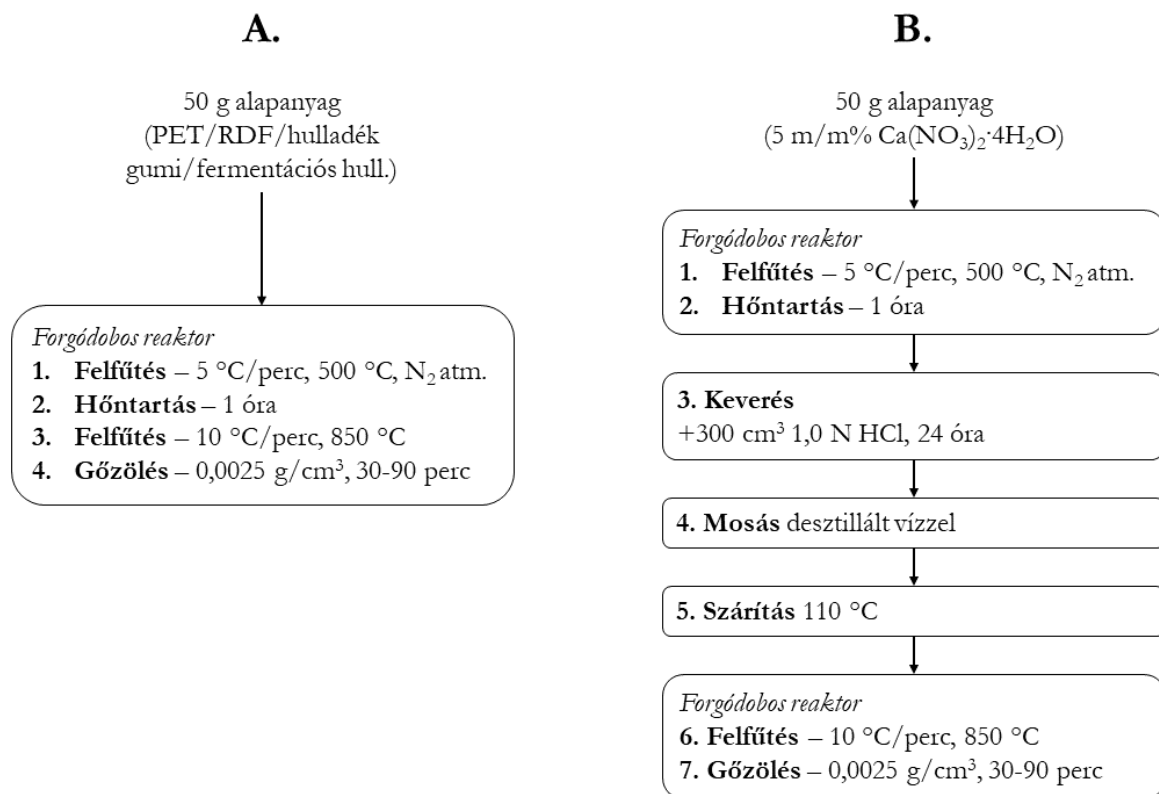
6. táblázat: Fenoladszorpciós vizsgálatok a szakirodalomban

Ref.	Alapanyag	Adsorbens előállítása	Célkitűzés
[95]	cigarettszikk	<ol style="list-style-type: none"> <li><b>Pörkölés I.:</b> 200 °C, 2 óra, 1 °C/perc, 100 mL/perc N<sub>2</sub></li> <li><b>Lehűtés:</b> 100 mL/perc levegő</li> <li><b>Pörkölés II.:</b> 300 °C, 100 mL/perc N<sub>2</sub>, 5 °C/perc</li> <li><b>Pirolízis III.:</b> 300-550 °C, 10 °C/perc</li> <li><b>Aktiválás:</b> 100 mL/perc CO<sub>2</sub>, 850 °C, 10 °C/perc, 2 óra</li> </ol>	Cigarettszikkból előállított aktív szén fenolmegkötő képességének vizsgálata (kioldódási vizsgálatok, egyensúlyi adszorpciós kísérletek).
[83]	faforgács, mandulahéj	<p><b>Faforgács:</b> Lassú <b>pirolízis</b>, 550 °C, 16 óra.</p> <p><b>Mandulahéj:</b> <b>Elgázosítás</b> levegővel, 850 °C.</p> <p>Mindkét mintát őrölték és szárították.</p>	Biomassza pirolízis és elgázosítás során képződő melléktermékek szennyvíztisztításban történő hasznosíthatóságának vizsgálata.
[82]	PET, gumi, fermentációs hulladék, RDF	Többlépcsős aktiválási eljárás vízgőzzel, egyes mintáknál <b>sósavas</b> előkezeléssel kiegészítve.	Hulladék alapú aktív szenek fenolmegkötő képességének vizsgálata, összehasonlítása.
[96]	aktív szén	<ol style="list-style-type: none"> <li><b>Szárítás:</b> 100 °C, 1 óra</li> <li><b>Keverés</b> 0,5 M <b>NaOH</b>-val: 30 perc, 100 f/perc</li> <li><b>Szűrés, mosás</b> desztillált vízzel.</li> <li>Keverés vasklorid oldattal (<b>1 M FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>)</li> <li><b>Szűrés, mosás, szárítás</b> 110 °C-on 6 órán keresztül</li> </ol>	Vassal impregnált aktív szén fenolmegkötő képességének vizsgálata (egyensúlyi állapot, kinetikai és termodinamikai vizsgálatok).
[97]	karfiol levelek	<ol style="list-style-type: none"> <li><b>Mosás desztillált vízzel</b>, szárítás 105 °C-on.</li> <li><b>Őrlés</b> (&lt;250 μm)</li> <li>30 g alapanyag keverése 150 mL 10%-os <b>FeCl<sub>3</sub></b> oldattal 4 órán át egy mágneses keverőn.</li> <li><b>Pirolízis</b> 250 vagy 500 °C-on</li> </ol>	Karfiol levélből pirolízissel előállított aktív szenek para-nitrofenol- és fenolmegkötő képességének vizsgálata. A pirolízis hőmérsékletének hatása az adszorpciós kapacitásra.

Ref.	Alapanyag	Adsorbens előállítása	Célkitűzés
[98]	akácia kéreg	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <b>Őrlés</b></li> <li>2. <b>Mosás</b> desztillált vízzel és etanollal</li> <li>3. <b>Szárítás</b> 40 °C-on, 24 órán át</li> <li>4. <b>Szitálás</b> 300-425 μm</li> <li>5. <b>Aktiválás:</b> 10 g alapanyag + 200 mL ZnCl<sub>2</sub> oldat (5-20 m/m%) – rázás szobahőmérsékleten 12-24 órán át</li> <li>6. <b>Szűrés, szárítás</b> (110 °C, 24 óra)</li> <li>7. <b>Pirolízis:</b> 500-700 °C, 2-4 óra</li> <li>8. <b>Mosás:</b> 0,5 M HCl, 95 °C, 30 perc</li> <li>9. <b>Mosás desztillált vízzel, szárítás</b> (110 °C, 24 óra)</li> </ol>	<p>Akácia kéregből előállított aktív szén fenolmegkötő képességének vizsgálata.</p> <p>Különböző karbonizálási és aktiválási körülmények hatásának vizsgálata.</p>
[99]	rizshéj	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <b>Mosás desztillált vízzel, szárítás</b> (80 °C, 24 óra)</li> <li>2. <b>Őrlés</b></li> <li>3. <b>Pirolízis</b> (400/500/600 °C, 5 °C/perc, 150 mL/perc N<sub>2</sub>)</li> <li>4. <b>Aktiválás:</b> keverés KOH-val 1:3 vagy KOH-val és EDTA-4Na-val 1:3:1 vagy 1:3:2 tömegarányban. A keverék visszahelyezése a kemencébe (1 óra, 750 °C, 150 mL/perc N<sub>2</sub>)</li> <li>5. <b>Mosás desztillált vízzel, szárítás</b> (80 °C, 24 óra)</li> </ol>	<p>Aktív szén előállítása rizshéjből reagensként KOH-t és EDTA-4Na-t alkalmazva. Az aktív szén fenolmegkötő képességének növelése.</p>
[100]	pálmamag héj	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <b>Mosás ioncserélt vízzel, szárítás</b> (90 °C, 24 óra).</li> <li>2. <b>Aktiválás cink-kloriddal</b> (50 °C, 1 óra)</li> <li>3. <b>Szárítás</b> (100 °C, 24 óra)</li> <li>4. <b>Pirolízis</b> (850 °C, 4 óra hőntartás)</li> <li>5. <b>Mosás, szárítás</b> (100 °C, 12 óra)</li> </ol>	<p>Bioszorbens előállítása pálmamag héjből. Fenolmegkötő képesség vizsgálata. Az adszorpció reakciókinetikájának modellezése.</p>

Ref.	Alapanyag	Adsorbens előállítása	Célkitűzés
[101]	tehéntrágya	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <b>Mosás</b> desztillált vízzel és etanollal, szárítás (80 °C, 24 óra)</li> <li>2. <b>Pirolízis</b> (450 °C, 2 óra, 5 °C/perc, N<sub>2</sub> atm.)</li> <li>3. <b>Aktiválás KOH</b>-val (800 °C, 3 óra, N<sub>2</sub> atm.)</li> <li>4. <b>Mosás</b> 1 M HCl oldattal, desztillált vízzel, majd etanollal.</li> <li>5. <b>Szárítás</b> (80 °C, 24 óra)</li> </ol>	<p>Tehéntrágyából előállított aktív szén fenolmegkötő képességének vizsgálata.</p> <p>Termodinamikai és reakciókinetikai vizsgálatok.</p>
[102]	neem ( <i>Azadirachta indica</i> ) levelek	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <b>Mosás desztillált vízzel</b>, szárítás légszárazra.</li> <li>2. <b>Aprítás</b></li> <li>3. <b>Szárítás</b> (10 óra, 80 °C)</li> </ol>	<p><i>Azadirachta indica</i> levélből előállított bioszorbens fenolmegkötő képességének vizsgálata.</p> <p>A pH, adsorbens-adszorptívum arány, valamint a fenolkoncentráció hatásának és az adszorpció időbeli változásának vizsgálata.</p>
[103]	kukoricacső	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <b>Mosás</b> csapvízzel, majd desztillált vízzel.</li> <li>2. <b>Szárítás</b> légszárazra.</li> <li>3. <b>Aprítás</b></li> <li>4. <b>Aktiválás foszforsavval</b> kemencében (110 °C, 24 óra)</li> <li>5. <b>Mosás</b> ioncserélt vízzel.</li> <li>6. <b>Pirolízis</b> (575 °C, 4 óra)</li> <li>7. <b>Mosás desztillált vízzel</b>, szárítás (110 °C, 24 óra)</li> <li>8. <b>Őrlés</b></li> </ol>	<p>Kukoricacsőből előállított adsorbens fenolmegkötő képességének vizsgálata. Lineáris és nem lineáris regresszióanalízis.</p>

Egyetlen tanulmányt találtam, amelyben RDF-ből előállított adszorbenst is vizsgáltak. Ebben a tanulmányban Nakagawa és társai [82] különböző hulladékok (PET, hulladék gumi, RDF, konyhai hulladék fermentálásából származó maradvány) felhasználásával állítottak elő aktív szeneket. Kísérleteik során fenol és „Black5” elnevezésű festékanyag megkötődését vizsgálták vizes oldatokból. Az adszorbensek előállítása során 2 módszert alkalmaztak (8. ábra): egy vízgőzzel történő fizikai aktiválást (A) és egy előkezeléssel kiegészített eljárást (B.).



8. ábra: Nakagawa és tsai. által alkalmazott adszorbens előállítási módszer

Kísérleteik alapján az előkezeléses eljárás hatására jelentősen növelhető az aktív szenek porozitása, főként a mezopórusok tekintetében. Adszorpciós kísérleteik során mind a fenol, mind a festékanyag esetében 10-14 nap alatt érte el a rendszer az egyensúlyi állapotot. Ezt követően az oldatokat leszűrték, majd az egyensúlyi koncentrációt spektrofotométer segítségével állapították meg. A 7. táblázat az általuk előállított aktív szenek porozitására vonatkozó adatokat mutatja be.

A vizsgált települési eredetű hulladékok közül az RDF fajlagos felülete, valamint mikro- és mezopórusainak térfogata bizonyult a legkisebbnek. A sósavas kezelés hatására szinte minden minta esetén jelentős mértékben növekedett a BET fajlagos felület, valamint a mikro- és mezopórusok térfogata.

7. táblázat: Különböző eljárásokkal előállított adszorbensek fajlagos felület és porozitás adatai

Alapanyag	Eljárás	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	V <sub>mic</sub> , m <sup>3</sup> /g	V <sub>mes</sub> , m <sup>3</sup> /g
PET	A	1200	0,55	0,21
PET	B	1200	0,40 (↓0,15)	0,95 (0,74)
Hulladék gumi	A	770	0,30	0,66
Hulladék gumi	B*	1000 (↑230)	0,48 (↑0,18)	0,79 (↑0,13)
RDF	A	230	0,07	0,17
RDF	B*	520 (↑290)	0,17 (↑0,10)	0,27 (↑0,10)
ferm. hull.	A	600	0,25	0,31
ferm. hull.	B*	700 (↑100)	0,28 (↑0,03)	0,39 (↑0,08)

\* Ezekben az esetekben az alapanyaghoz előzetesen nem keverték Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O-t.

Összehasonlításként egy kereskedelmi forgalomban lévő aktív szénnel is végeztek adszorpciós kísérleteket. A fenolmegkötő képesség mindkét RDF minta esetében megközelítette az összehasonlítási alapul szolgáló aktív szén esetében tapasztalt értékeket.

Úgy vélték, hogy a fenoladszorpciós kapacitás a mikropórusok térfogatával korrelációt mutat, mivel a fenol molekulája sokkal kisebb, mint 2 nm, de ezt nem minden aktív szén esetén sikerült egyértelműen bizonyítani. A fermentációs hulladék alapú aktív szén fenolmegkötő képessége kiemelkedett minden vizsgált anyag közül annak ellenére, hogy sem a mikro- sem a mezopórusok térfogata nem ennél az anyagnál volt a legnagyobb. A gumi és RDF alapú, valamint a kereskedelmi aktív szenek nagyon hasonló fenolmegkötő kapacitással rendelkeztek annak ellenére, hogy a porozitásuk jelentősen eltért. Ebből arra következtettek, hogy a felületi kémiai tulajdonságoknak nagyobb a hatása az adszorpciós tulajdonságokra, mint a pórusszerkezetnek.

### 3. VIZSGÁLT ANYAGOK ÉS ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

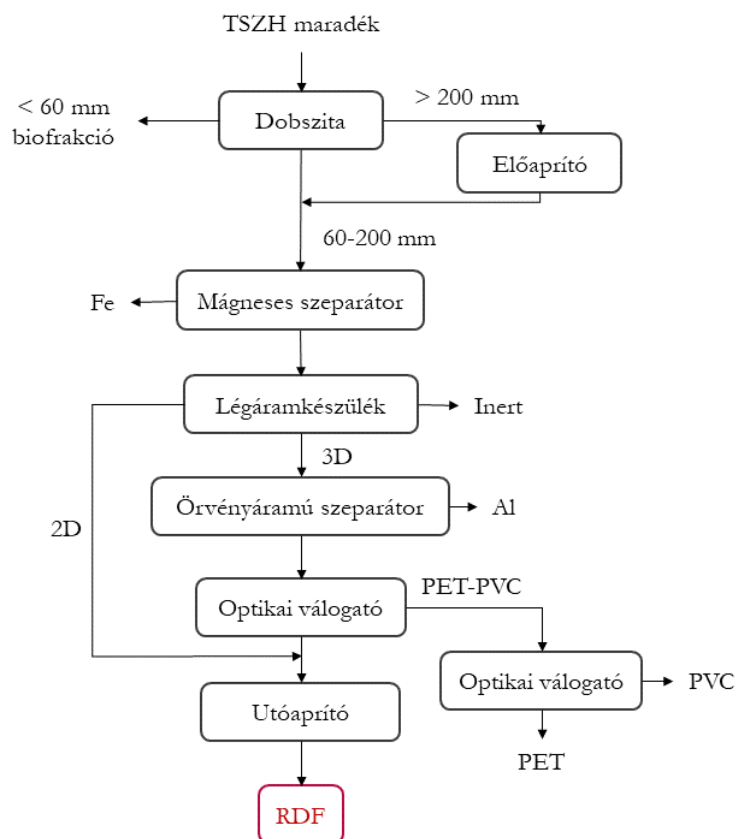
---

#### 3.1. VIZSGÁLT ANYAGOK

Az RDF heterogén jellege kihívást jelent a kísérletek megismételhetősége és az általános érvényű következtetések levonása szempontjából. A reprodukálhatóság biztosítása érdekében a kísérletek során gyakran alkalmaznak kísérleti RDF keverékeket, amit meghatározott arányban összekevert hulladékkomponensekből állítanak elő. Azonban a valódi RDF összetételének komplexitása miatt, a laboratóriumi vizsgálatok során alkalmazott kísérleti RDF-ek előállításához az összetétel egyszerűsítése szükséges, ami azt eredményezheti, hogy a végső eredmények nem tükrözik a valóságot. Ezért tartottam fontosnak, hogy az RDF koksok adszorbensként történő alkalmazhatóságának vizsgálatát referencia RDF-fel is elvégezzem. A referencia RDF-fel végzett vizsgálatok során kapott eredmények megerősítették, hogy indokolt további kísérletek elvégzése, és egyúttal ezek az eredmények összehasonlítási alapként is szolgáltak a kísérleti RDF vizsgálata során. Az RDF-ből történő aktív szén és szintézisgáz előállítás során zajló folyamatok mélyebb megértése érdekében külön-külön is megvizsgáltam az RDF-ben leggyakrabban előforduló anyagokat, valamint ezek különböző arányú keverékeit.

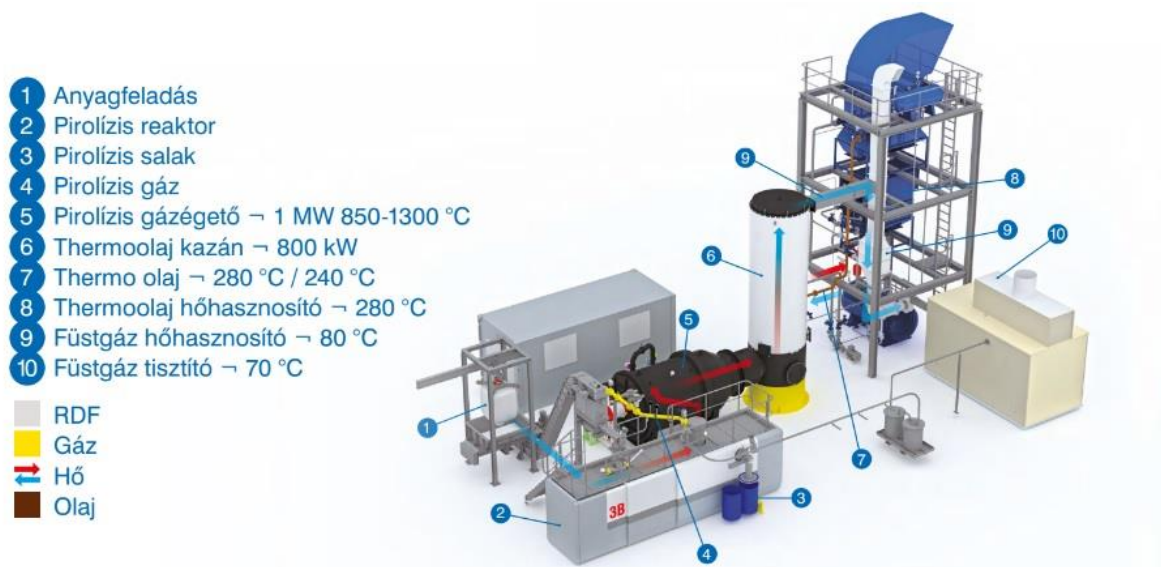
##### 3.1.1. Referencia RDF kocsz

A kísérletek során alkalmazott referencia pirolízis kocsz alapanyagául szolgáló RDF-et egy Zalaegerszeg határában, Búslakpusztán épült, 60 ezer tonna éves kapacitású hulladékválogató létesítményben állították elő vegyes gyűjtésű települési szilárd hulladékból [104]. A technológia fő lépéseit a 9. ábra mutatja be. A vegyes összetételű kommunális hulladékáramból elsőként a 60 mm-nél kisebb szemcseméretű frakciót választják le egy dobszita segítségével. Ez az ún. biofrakció, amely főként biológiailag lebomló komponenseket tartalmaz. A 200 mm-nél nagyobb szemcseméretű anyagok aprítást követően a 60-200 mm-es frakcióval együtt kerülnek feladásra az ún. KLME (kombinált légáramú, mágneses és elektromos) szeparátorra. A különböző elválasztási eljárásokat egyesítő kombinált szeparátort optikai válogató egységek követik, melyek lehetővé teszik a PET és PVC szeparálását. A biofrakció mellett a technológia elkülönít újrahasznosítható hulladékokat (Al, Fe, PET) és a másodtüzelőanyag RDF frakciót [105,106]. A települési hulladékban lévő klór legjelentősebb forrásai az élelmiszerhulladékok, valamint a PVC [107], így ezek leválasztása a hulladékáramból jelentősen csökkenti a korróziós hatásokat. A PET pirolízise során benzoésav képződik, ami lerakódva a rendszerben eltömődéseket okozhat, ezáltal eltávolításával szintén megelőzhetők technológiai problémák [108].



9. ábra: Mechanikai-fizikai hulladékkezelés Búslakpusztán [105]

Az általam vizsgált kokszot a Búslakpusztán előállított RDF pirolízisével állították elő 700 °C maximális hőmérsékletet alkalmazva egy kísérleti pirolízis üzemben. A rendszer (10. ábra) megközelítőleg óránként 120 kg RDF pirolízisést teszi lehetővé. A 700 °C-on végzett kísérleteik során átlagosan 31 m/m% koksz és 0,4 m<sup>3</sup>/kg pirolízis gáz képződött.



10. ábra: Kísérleti RDF pirolízis technológia [109]



Az adszorpciós kísérleteket megelőzően a pirolízis kokszot osztályoztam és az elgázosítási kísérleteket 0,5-2 mm szemcseméretű pirolízis koksszal végeztem el. A finom frakció eltávolítására azért volt szükség, mert az elgázosítási kísérletek statikus rendszerben zajlottak és nagyobb szemcseméret mellett az anyagalmaz könnyebben átjárható a reagensként alkalmazott vízgőz számára.

### 3.1.2. Kísérleti RDF

A kísérleti RDF vizsgálata során összesen 2 anyagcsoport, azon belül 7 hulladék-komponens (11. ábra) vizsgálatát valósítottam meg az alábbiak szerint:

- cellulózalapú hulladékok (karton, papír, fa, pamut),
- és szintetikus műanyagok (PS, PP, HDPE).



11. ábra: A kísérleti RDF keverékekhez használt komponensek

Elvégeztem az egyes anyagok elemi összetételének és hamutartalmának vizsgálatát, ennek eredményeit foglalja össze a 8. táblázat. Ezt követően különböző keverékeket állítottam össze (9. táblázat). Az RDF1 összetételének meghatározása során egy Hejőpapiban végzett elemzés [110] eredményeit vettem alapul azzal a céllal, hogy egy Magyarországon előállított RDF jellemző összetételét reprezentáló keveréket hozzak létre. Az RDF2 és RDF3 jelű keverékekben a műanyagok mennyiségét 10-10 m/m%-kal növeltem, így lehetőségem nyílt megvizsgálni, hogy az RDF összetételének ezirányú változása mekkora hatást gyakorol a pirolízis és elgázosítás termékeinek minőségére és mennyiségére.

8. táblázat: A vizsgált anyagok elemi összetétele és hamutartalma [m/m%]

<b>Anyag</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>	<b>O</b>	<b>Hamu</b>
<b>Karton</b>	39,1	5,4	<0,3	<0,2	43,8	11,3
<b>Papír</b>	33,8	4,5	<0,3	<0,2	40,9	20,7
<b>Fa</b>	45,9	6,0	<0,3	<0,2	47,8	0,2
<b>Pamut</b>	51,9	5,3	<0,3	<0,2	42,1	0,4
<b>PP</b>	75,2	12,7	<0,3	<0,2	1,5	10,5
<b>PS</b>	86,1	7,4	<0,3	<0,2	0,8	5,6
<b>HDPE</b>	84,5	14,4	<0,3	<0,2	1,0	0,1

A kísérleti RDF-ek mellett egyszerűbb, 2-3 komponensű keverékeket is készítettem a papír (P), fa (F) és polisztirol (PS) felhasználásával, hogy feltárjam az RDF fő komponenseinek szerepét az aktív szén és szintézisgáz előállítás során.

9. táblázat: A kísérleti keverékek összetétele [m/m%]

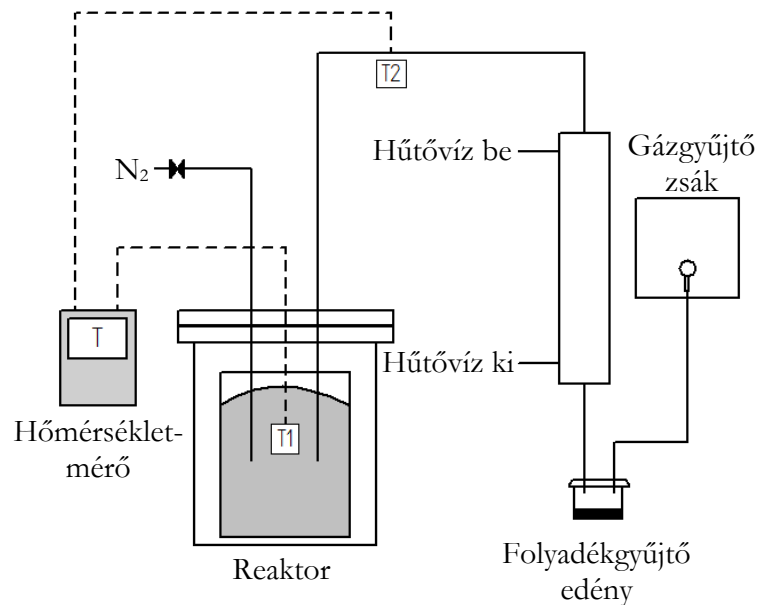
<b>Minta</b>	<b>Karton</b>	<b>Papír</b>	<b>PP</b>	<b>HDPE</b>	<b>PS</b>	<b>Fa</b>	<b>Pamut</b>
<b>RDF1</b>	9,00	49,50	5,50	16,50	5,50	10,00	4,00
<b>RDF2</b>	7,76	42,67	7,50	22,50	7,50	8,62	3,45
<b>RDF3</b>	6,52	35,84	9,50	28,50	9,50	7,24	2,90
<b>P/F</b>	-	83,20	-	-	-	16,80	-
<b>P/PS</b>	-	90,00	-	-	10,0	-	-
<b>F/PS</b>	-	-	-	-	35,50	64,50	-
<b>P/F/PS</b>	-	76,20	-	-	8,50	15,40	-

### 3.2. A KÍSÉRLETSOROZAT FELÉPÍTÉSE ÉS A KÍSÉRLETI RENDSZEREK BEMUTATÁSA

#### 3.2.1. Pirolízis kísérletek

A kísérleti RDF vizsgálata során elsőként elvégeztem az egyes komponensek és keverékek pirolízisét egy üstreaktorban (12. ábra) annak érdekében, hogy koksokat állítsak elő. A kísérletek során hőmérsékletmérés 2 ponton történt: a reaktor belsejében, valamint a reaktort és a hőcserélőt

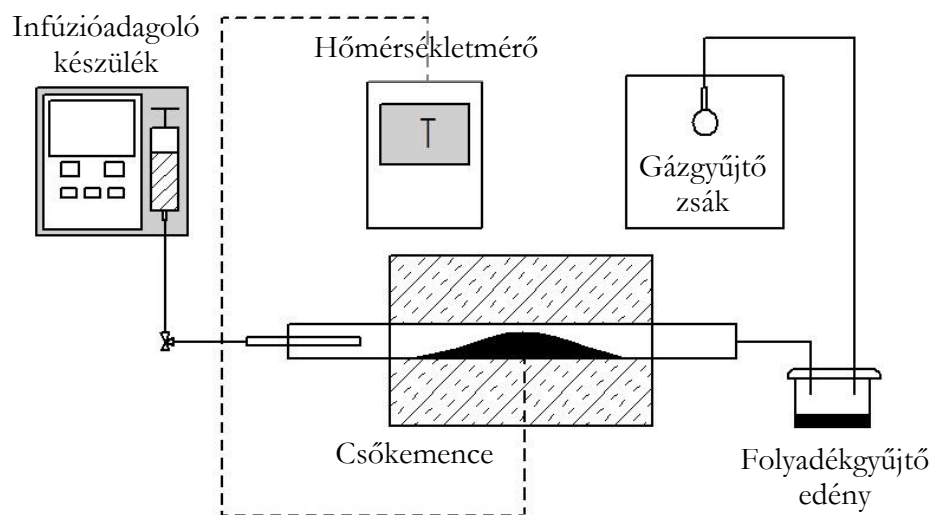
összekötő csőszakaszon. A kísérleteket megelőzően a reaktort nitrogénnel átöblítettem. A kísérleteket követően megmértem a képződő koksz és a folyadékgyűjtőben összegyűlt folyadék tömegét. A képződő gázt egy többrétegű gázgyűjtő zsákban összegyűjtöttem.



12. ábra: A pirolízis kokszok előállítása során alkalmazott reaktor

### 3.2.2. Elgázosítási kísérletek

Az elgázosítást kettős céllal végeztem el: egyrészt, hogy szintézisgázt állítsak elő; másrészt, hogy aktiváljam a pirolízis során keletkező kokszokat. Az elgázosító rendszert a 13. ábra szemlélteti.



13. ábra: A kokszok aktiválása során alkalmazott kísérleti rendszer

Reaktorként egy saválló acélcsövet alkalmaztam. A csőben kísérletenként 15 g pirolízis kokszot helyeztem el. A hőbontáshoz szükséges hőmérsékletet egy Hőker gyártmányú csőkemence

biztosította. A reaktorcső kemencén kívül eső, szabad felületeit INSURFLAX kerámiapaplannal szigeteltem. A desztillált víz adagolása egy Spritzenpumpe Medfusion 2010 típusú infúzióadagoló készülék segítségével valósult meg. A kísérleteket megelőzően a rendszert nitrogénnel átöblítettem. A hőmérséklet nyomon követése érdekében a reaktorcső külső felületén, a kemence középvonalában egy K-típusú hőelemet helyeztem el. A reaktorcsőből kilépő gázt egy vízzel hűtött edénybe vezettem, ami a kondenzálódó folyadékfázis gyűjtését szolgálta. A képződő gázokat többrétegű gázgyűjtő zsákokban összegyűjtöttem. Az aktiválást 900 °C-on végeztem el 5-10 cm<sup>3</sup>/h vízgőzadagolással. Az elgázosítás időtartama 30-120 perc között változott.

### 3.2.3. Adszorpciós kísérletek

A szakaszos („batch”) adszorpciós kísérletek során a mintaoldatok elkészítéséhez kristályos fenolt (Merck) és desztillált vizet alkalmaztam. A vizsgált adszorbensekből 100 mg-ot adtam hozzá 100 mL mintaoldathoz. A mintaoldatból minden elvégzett kísérlet során félretettem 100 mL-t, hogy pontosan meghatározhassam a kezdeti koncentrációt. A mintaoldatok és a vizsgált adszorbensek keverékeit irányváltós síkrázó készülékbe helyeztem, majd meghatározott idő elteltével leszűrtem.

Az oldatok fenoltartalmának meghatározását az MSZ 1484-1:2009 „*Vízminőség 1. rész: A fenolindex meghatározása*” [111] szabvány alapján végeztem el. Ennek megfelelően 100 mL térfogatú vizsgálandó mintákhoz hozzáadtam 5 mL ammónium-klorid (20 g/L) oldatot. Ezt követően az oldatok pH értékét ammónium-hidroxiddal beállítottam 10±0,2-re. Majd 2 mL 4-amino-antipirin oldatot és 2 mL kálium-[hexaciano-ferrát(III)] oldatot összekevertem a vizsgálandó mintával. Végül 15 perc elteltével spektrofotométerrel 510 nm hullámhosszon megmértem az oldatok abszorbanciaértékét és kalibrációs görbe segítségével meghatároztam a fenolindexüket.

Az adszorpciós egyensúly eléréséhez szükséges idő meghatározása 2 mg/L kiindulási oldatkonzentráció mellett valósult meg. A mérési pontokra pszeudo-elsőrendű (1) és pszeudo-másodrendű (2) kinetikai modelleket illesztettem.

$$q_t = q_c (1 - e^{-K_1 \cdot t}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{K_2 \cdot t \cdot q_c^2}{1 + q_c \cdot K_2 \cdot t} \quad (2)$$

Ezekben az egyenletekben  $q_c$  az egyensúlyi adszorpciós kapacitás (mg/g),  $q_t$  az adszorpciós kapacitás meghatározott időpontban (mg/g),  $K_1$  a Lagergren-féle elsőrendű sebességi együttható (1/perc),  $K_2$  pedig a Lagergren-féle másodrendű sebességi együttható (g/perc·mg).

Az adszorpciós kísérleteket különböző kiindulási oldatkoncentrációk (2...600 mg/L) mellett is elvégeztem. A mérési pontokra Langmuir (3) és Freundlich (4) izotermákat illesztettem:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot c_e}{1 + c_e \cdot K_L} \quad (3)$$

$$q_e = K_F \cdot c_e^{1/n} \quad (4)$$

ahol a  $q_e$  az adszorbeált fenol mennyisége (mg/g),  $c_e$  a fenol egyensúlyi koncentrációja az oldatban (mg/L),  $q_m$  a maximális adszorpciós kapacitás (mg/g),  $K_L$  az egyensúlyi Langmuir konstans (L/mg) és  $K_F$ , valamint  $n$  állandók. Az illesztéseket Levenberg-Marquardt iterációs algoritmus alkalmazásával számítottam Origin Pro 2018 szoftver segítségével.

Mivel a szakirodalomban fellelhető kapcsolódó publikációk eltérő körülmények között vizsgálják az adszorpciót, az RDF-alapú mintákkal végzett kísérletek eredményeit egy Thermo Fischer Scientific által forgalmazott  $\leq 2$  mm szemcseméretű és 969 mg/g jódszámú aktív szén esetén kapott értékekkel is összehasonlítottam.

### 3.3. EGYÉB VIZSGÁLATOK

A minták nedvességtartalmát egy Mettler Toledo HB43-S típusú nedvességmérő készülék segítségével határoztam meg 105 °C-on tömegállandóságig történő szárítással. A gázadszorpciós vizsgálatokat Ferenczi Tibor végezte el a Miskolci Egyetem Fémelőállítási és Öntészeti Intézetében egy TriStar 3000 típusú készülék segítségével. A hamutartalom vizsgálatát az MSZ EN ISO 21656:2021 „Hulladékokból kinyert szilárd tüzelőanyagok. A hamutartalom meghatározása” szabvány alapján végeztem el egy HK-45/12-V típusú izzítókemencében. A termoanalitikai vizsgálatok egy TG-DTG-DTA analízisre alkalmas MOM Derivatograph-C típusú készülék segítségével valósultak meg 10 °C/perc felfűtési sebességgel inert atmoszférában (8 L/h N<sub>2</sub>). Az RDF elemi összetételek meghatározását a Miskolci Egyetem Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézetében Koós Tamás végezte el egy Carlo Elba EA1108 típusú elemanalizátor segítségével. A hamu összetételének meghatározása egy Rigaku Supermini XRF berendezéssel valósult meg. A szilárd anyagok égéshőjének meghatározására egy Parr 6200 típusú izoperibolikus bombakalorimétert alkalmaztam. A szilárd minták szemcseméret-eloszlásának meghatározása egy Horiba LA-950 típusú lézeres szemcseméret elemző készülékkel valósult meg a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézetében. A kísérleti RDF-ből előállított aktív szénről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket Kovács Árpád készítette a Miskolci Egyetem Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetében egy Zeiss EVO MA10 típusú mikroszkóppal.

A gázok összetételét ( $H_2$ , CO,  $CO_2$ , szénhidrogének  $C_1$ - $C_3$  és  $H_2S$ ) egy TCD detektorral és két kolonnával (PoraPLOT U, CP- $CO_x$ ) felszerelt Agilent 490 Micro GC típusú gázkromatográffal határoztam meg. A  $H_2S$  jelenlétét 2-200 ppm mérési tartományú „Hydrogen Sulphide 2/a” típusú Dräger csövek segítségével is ellenőriztem.

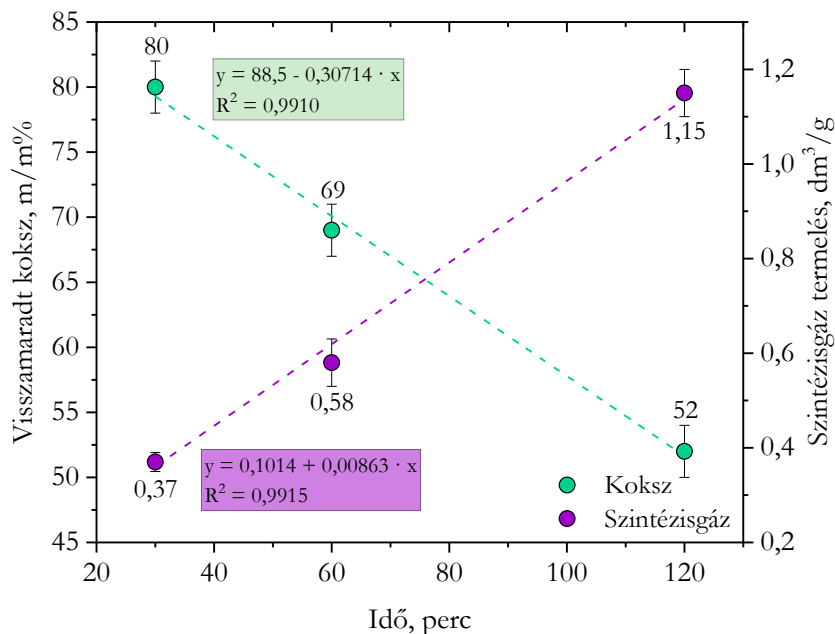
## 4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

### 4.1. REFERENCIA RDF-KOKSZ VIZSGÁLATA

A referencia RDF-koksszal végzett kísérletsorozat elsődleges célja volt megvizsgálni az elgázosítás egyes paramétereinek (elgázosítás időtartama, vízgőz térfogatárama) hatását a képződő szintézisgáz és koksz minőségére, valamint mennyiségére. Kutatásom későbbi szakaszában ezek az eredmények segítettek az optimális kísérleti körülmények megválasztásában.

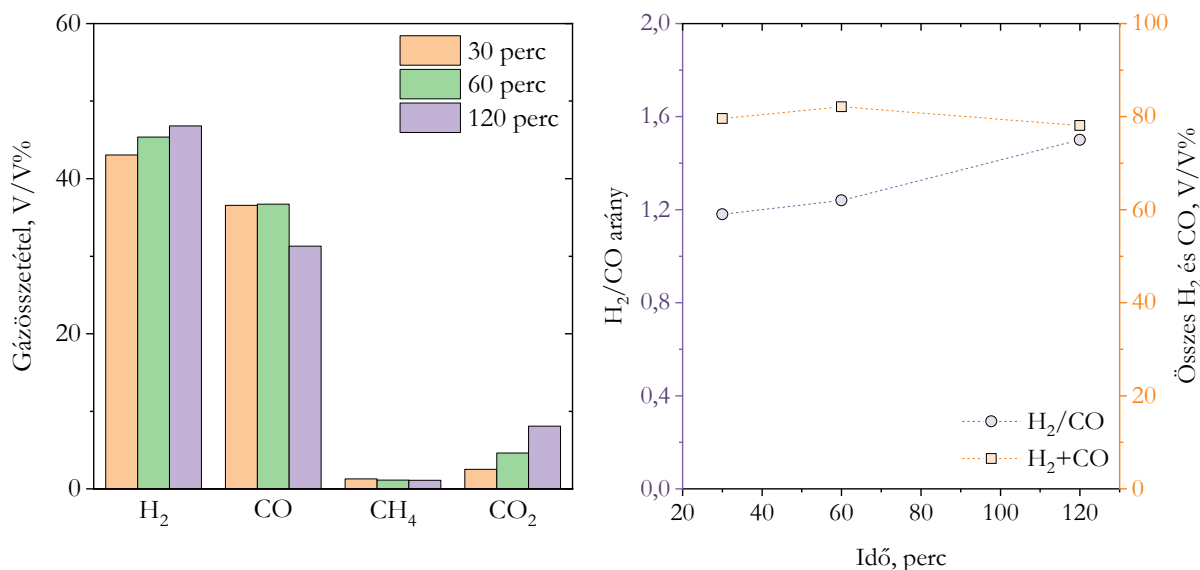
#### 4.1.1. Kokszelgázosítási kísérletek

A kokszelgázosítási kísérletek során az elgázosítás időtartama 30 és 120 perc között változott. Az elgázosítás időtartamának növelése azt eredményezte, hogy a fajlagos gáztermelés 0,37-ről 1,15 dm<sup>3</sup>/g-ra nőtt, míg a visszamaradt koksz mennyisége 80-ról 52 m/m%-ra csökkent (14. ábra). A vizsgált tartományban az elgázosítás időtartama és a termelt szintézisgáz mennyisége között lineáris kapcsolat áll fenn. Az elgázosítás időtartama és a visszamaradt koksz mennyisége közötti összefüggés szintén lineáris.



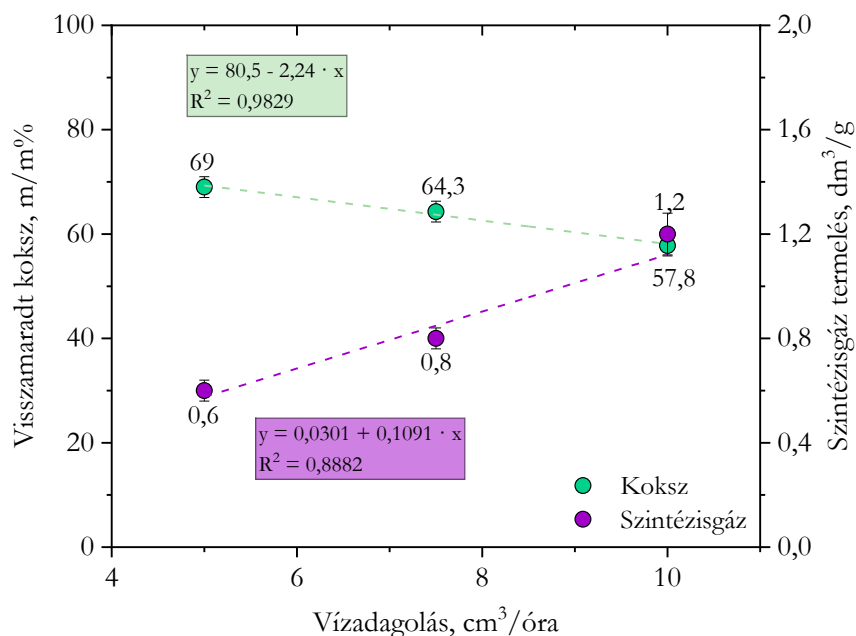
14. ábra: Az elgázosítás időtartamának hatása a szintézisgáz és a visszamaradt koksz mennyiségére

Az elgázosítás időtartamának hatását a szintézisgáz összetételére a 15. ábra szemlélteti. A szintézisgáz fő komponensei, azaz a H<sub>2</sub> és a CO 78,1-82,1 V/V%-át képezték a vizsgált szintézisgázoknak.



15. ábra: Az elgázosítás időtartamának hatása a szintézisgáz összetételére

Mivel a reaktorban elhelyezett kokszt mennyisége változatlan volt a kísérletek során, a kísérletek hosszának növelése a vízgőz-karbon arány növekedésével (0,4-1,6) járt. A vízgőz-karbon arány növekedése a H<sub>2</sub> és CO<sub>2</sub> arányának növekedését és a CO csökkenését eredményezi. Ezáltal az idő előrehaladtával a H<sub>2</sub>/CO is mérsékleten növekszik. A 16. ábra a vízadagolás hatását mutatja a fajlagos szintézisgáz termelésre és a visszamaradó kokszt mennyiségére.

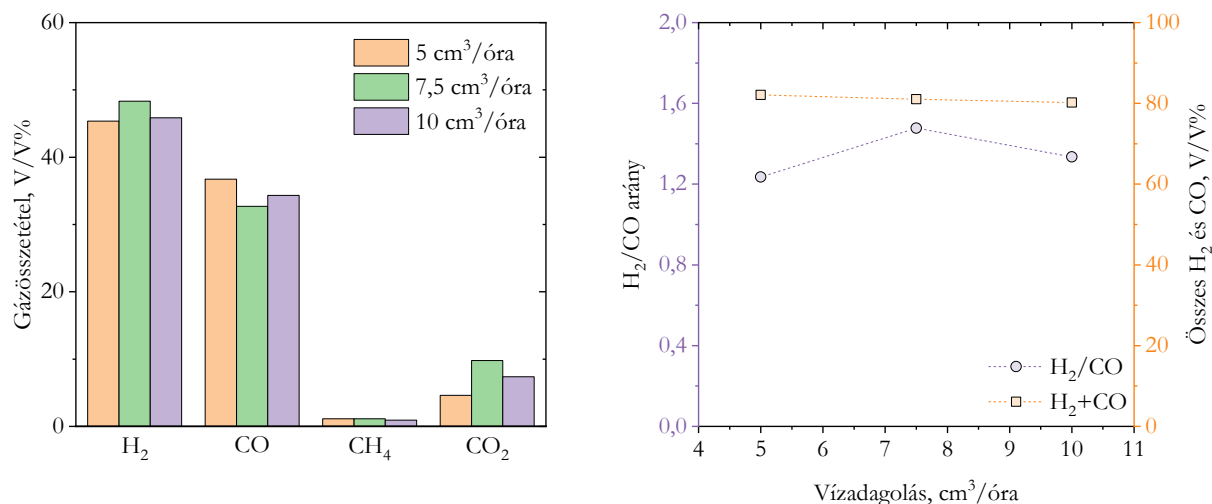


16. ábra: A vízadagolás hatása a szintézisgáz és a visszamaradt kokszt mennyiségére

A kísérletek során az elgázosítás 60 percig zajlott. Ennek oka, hogy ez az időtartam a 120 perces kísérletekhez képest magasabb H<sub>2</sub>- és CO-tartalmat eredményezett a szintézisgázban, a gáztermelés pedig meghaladta a 30 perces kísérlet során mért értéket.



A víz térfogatárama 5 és 10 cm<sup>3</sup>/óra között változott, ami a teljes kísérletet tekintve 0,8 és 1,6 közötti vízgőz-karbon arálynak felel meg (17. ábra). A rendszerbe bevezetett víz mennyiségének növelésével növekvő tendencia figyelhető meg a fajlagos gáztermelésében és csökkenő a visszamaradt kokszt mennyiségében. A legnagyobb gázhozam elérte a 1,19 dm<sup>3</sup>/g-ot, mellyel egyidejűleg 57,8 m/m<sup>0</sup>% volt a maradék kokszt mennyisége. A gázösszetételeket vizsgálva jelentős különbség nem tapasztalható. Az összes H<sub>2</sub> és CO mennyisége a gázokban 80,2 és 82,1 V/V% között, arányuk pedig 1,2 és 1,5 között változott.



17. ábra: A vízgőz térfogatáramának hatása a szintézisgáz összetételére

A szintézisgázok későbbi felhasználása szempontjából meghatározó a különböző szennyezők jelenléte. Kísérleteim során figyelemmel kísérem a H<sub>2</sub>S mennyiségének alakulását a képződő gázokban, ugyanis ez a komponens katalizátorméregként viselkedhet a szintézisgáz átalakítása során [112]. A szintézisgázok összetételének meghatározása során alkalmazott Agilent 490 Micro GC típusú gázkromatográf alkalmas H<sub>2</sub>S mérésére, alsó mérési határértéke 0,01 V/V%. Annak érdekében, hogy ellenőrizsem, kisebb koncentrációban jelen van-e ez a szennyező a vizsgált gázokban, 2-200 ppm mérési tartományú Dräger gyártmányú gázérzékelő csöveket alkalmaztam. A Dräger csövek egyik vizsgált szintézisgáz esetén sem mutatták ki a H<sub>2</sub>S jelenlétét.

#### 4.1.2. A referencia RDF-kokszok vizsgálata

A kokszminták elgázosítás előtti és utáni összetételére, valamint fűtőértékére vonatkozó adatokat az 10. táblázat foglalja össze. Az RDFC-jelölésekben szereplő szám az elgázosítás időtartamára utal. A koksz fűtőértéke az elgázosítás következtében folyamatosan csökken, így az elgázosítás előrehaladtával egyre kevésbé alkalmazható hatékonyan energetikai hasznosítás útján. Azonban a szilárd melléktermék hasznosításának más módot találva elkerülhető annak lerakása.

10. táblázat: Az RDF-alapú kocszok derivatográffal és elemanalizátorral meghatározott összetételei és fűtőértékei

Minta	RDFC-0	RDFC-30	RDFC-60	RDFC-120
<b>Derivatográffal meghatározott összetétel, m/m%</b>				
Nedvesség	1,10±0,28	3,11±0,14	4,28±0,28	3,16±0,24
Hamu	57,21±0,55	61,12±1,47	70,79±2,79	79,51±0,99
Illók	2,99±0,45	1,36±0,31	1,84±0,88	2,13±0,11
Fixkarbon	38,70±0,98	34,41±0,61	23,09±1,30	15,20±1,09
<b>Elemi összetétel, m/m%</b>				
C	39,54±3,98	37,38±1,92	28,35±1,69	19,47±2,06
H	1,08±0,11	0,42±0,03	0,28±0,02	0,34±0,05
N	1,10±0,06	0,55±0,04	0,30±0,06	0,30±0,09
S	0,35±0,03	0,29±0,04	0,26±0,08	0,35±0,03
O	0,71	0,24	0,02	0,03
LHV, MJ/kg	14,88±0,09	12,45±0,27	10,94±0,65	6,43±0,59

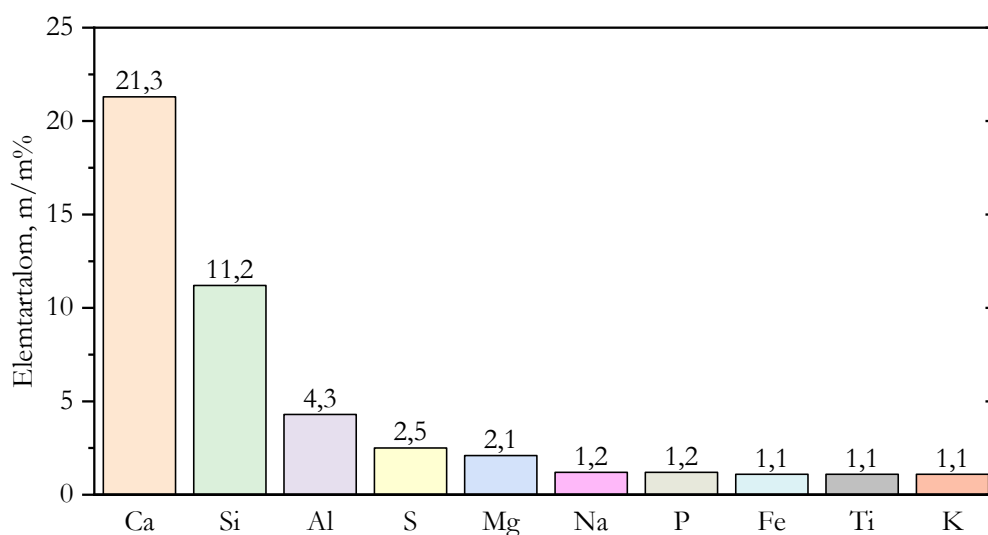
Tüzeléstani szempontból a hamu összetétele is meghatározó jelentőségű, mert a hamuban előforduló vegyületek alapján következtetni tudunk a salakosodás és lerakódások várható mértékére [113]. Ezért az RDFC-0 mintát egy XRF készülékkel is megvizsgáltam. A mérési eredmények alapján számított salakosodási és tapadási mutatókat a 11. táblázat foglalja össze.

11. táblázat: Salakosodási és tapadási mutatók számítása és az RDF-kocszra vonatkozó értékek [113]

Mutató	Összefüggés	Tapadási veszély	Salakosodási veszély	RDFC-0
<b>Bázis-sav arány</b>	$\frac{B}{A} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$	>0,8	>0,5	<b>1,1</b>
<b>Salakosodási tényező</b>	$SF = \frac{B}{A} S$	>2		<b>2,8</b>
<b>Eltömődési tényező</b>	$FF = \frac{B}{A} Na_2O$	>0,2	>0,6	<b>1,8</b>
<b>Teljes alkáliszám</b>	$TA = \frac{(Na_2O + 0,658K_2O)A}{100}$	>0,3		<b>0,8</b>
<b>SiO<sub>2</sub>-arány</b>	$SR = \frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + CaO + MgO + SiO_2} 100$	<72		<b>40,9</b>
<b>Ásványszám</b>	$M = \frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$	<5		<b>15,2</b>

Ezeket a számításokat alapvetően kőszenek vizsgálatára vezették be, de más tüzelőanyagok esetén is alkalmazhatók [113]. Az RDFC-0-ra számított mutatószámok alapján a salakosodás és tapadás veszélye a kokszt elégetése során fennállhat, ugyanakkor az XRF által detektált vegyületek nem szükségszerűen a táblázatban látható formában vannak jelen a koksztban, ami növelheti a számítások bizonytalanságát. Az égetés nem jelenti a jelen értekezésben megfogalmazott tervezett felhasználási célt, ugyanakkor megerősíti annak fontosságát, hogy alternatív lehetőségek után kutassunk.

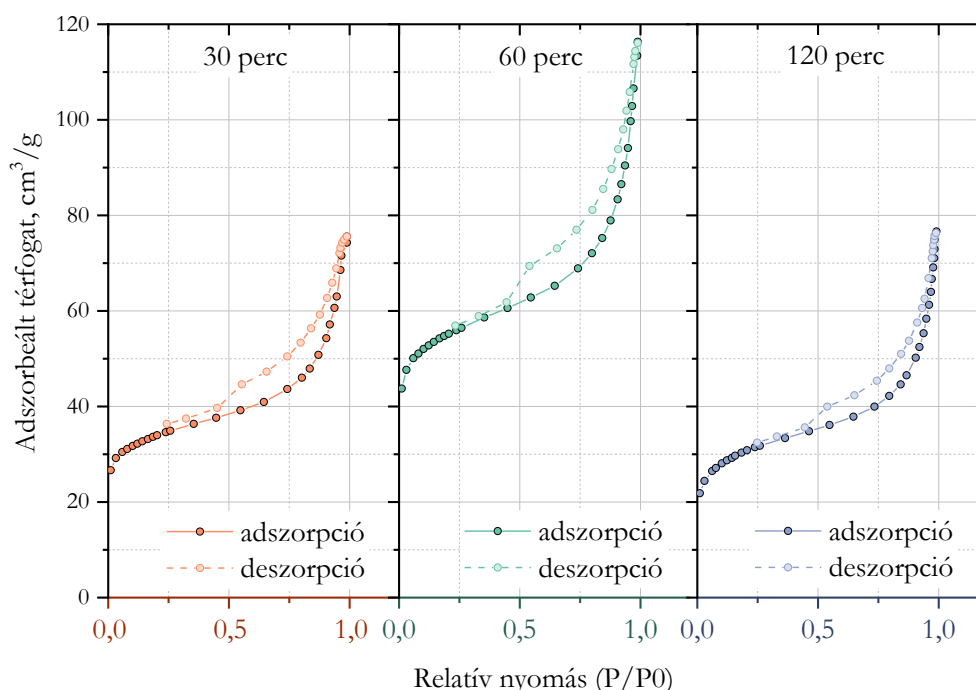
A vizsgált pirolízis kokszt jelentős (57,2 m/m%) hamutartalma és annak összetétele nem csak égetés során, hanem más felhasználási módok esetén is meghatározó lehet. Az oxid-értékekből számított elemek arányát a pirolízis koksztban a 18. ábra mutatja be. Az RDFC-0 mintában az XRF-fel mért elemek közül a Ca volt jelen legnagyobb mennyiségben. Az RDF jellemző komponensei közül nagy mennyiségben található Ca a papírhulladékban. A  $\text{CaCO}_3$  az egyik leggyakrabban alkalmazott ásványi adalékanyag az európai papíriparban, többek között viszonylag alacsony árának köszönhetően [114]. A papírgyártás során leggyakrabban alkalmazott töltőanyagok közé tartozik még a kaolin ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) is [115], ami a jelentős Si és Al tartalomhoz is hozzájárulhatott. Emellett ásványi anyagokat ( $\text{CaCO}_3$ , talkum, ZnO, csillám, kaolin, kvarc, üvegyöngy, wollastonit, azbeszt stb.) töltőanyagként polimerek gyártása során is alkalmaznak [116]. Ezek az ásványi anyagok elgázosítás során katalizátorként viselkedhetnek és befolyásolhatják a képződő szintézisgáz mennyiségét és összetételét [117,118].



18. ábra: Az RDFC-0 XRF vizsgálatának eredményei

A minták nitrogén-adszorpciós vizsgálata állandó hőmérsékleten valósult meg. Az adszorpciós és deszorpciós izotermákat a 19. ábra szemlélteti. Mindhárom izotermápar hasonló alakú, a Nemzetközi Elméleti és Alkalmazott Kémiai Szövetség (International Union of Pure and Applied

Chemistry, IUPAC) osztályozása szerint leginkább a IV(a) típusú csoportba sorolhatók, ami mezopórusos adszorbensekre jellemző [119,120]. Nyílt hiszterézishurok mindhárom izotermapár esetén látható, ami nitrogénnel végzett mérések során, biokokszok vizsgálatakor gyakran megfigyelhető jelenség [121]. A biokokszok jellemzően összetett pórusszerkezettel rendelkeznek, pórusaik különböző alakúak és méretűek lehetnek. Adszorpció során a nitrogénmolekulák belépnek a pórusokba és előfordul, hogy ott „csapdába esnek”. Deszorpció során a nyomás csökkenni kezd, a nitrogénmolekulák egy része pedig a kapilláriserők hatására a kapillárisokban reked. Ezek a molekulák kisebb nyomáson is adszorbeálva maradnak, ez okozza, hogy a deszorpció ág nem fedí az adszorpció ágat [122].



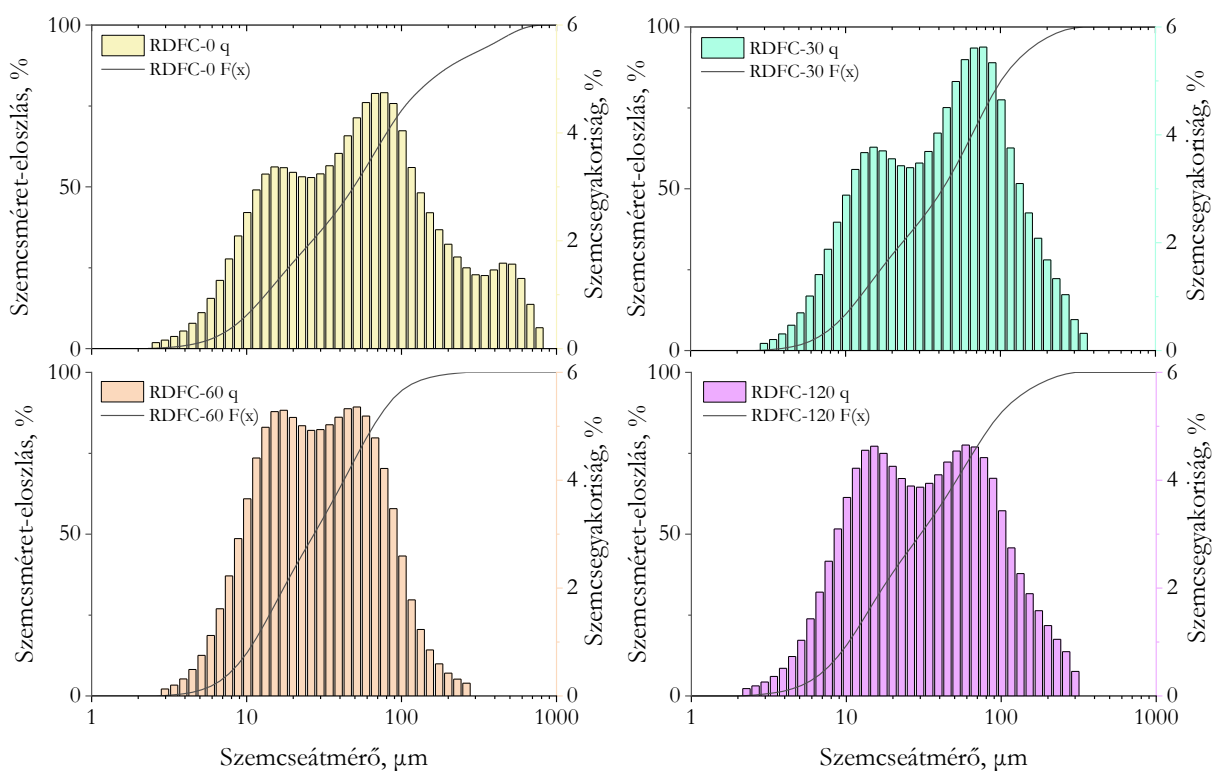
19. ábra: Az RDF-kokszok nitrogén adszorpciós és deszorpciós izotermái

A 12. táblázat az aktiválás időtartamának a porozitásra, fajlagos felületre és szemcseméret-eloszlásra gyakorolt hatását foglalja össze. A D10, D50 (medián) és D90 értékek a szemcseméret-eloszlás jellemző paraméterei. Ezek egy-egy olyan átmérőnek felelnek meg, amelynél a minta tömegének 10, 50 és 90%-a kisebb szemcsékből áll. A fajlagos felület vizsgálata alapján mindössze 30 perc vízgőzzel történő aktiválást követően megközelítőleg hatszoros növekedés ( $115,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ) figyelhető meg a kiindulási pirolízis koksz fajlagos felületéhez ( $18,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) viszonyítva. A legjelentősebb növekedést 60 perc elgázosítás alkalmazásával sikerült elérni. A 60 perc aktiválás alkalmazásával előállított aktív szén fajlagos felülete ( $181,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) megközelítőleg egynegyede a Thermo Fischer Scientifictől származó referencia aktív szén fajlagos felületének ( $736,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Két óra elteltével a fajlagos felület értéke  $102,3 \text{ m}^2/\text{g}$ -ra csökkent. Ezt a tendenciát követik a pórusok felületére ( $A_p$ ) és térfogatára ( $V_p$ ) vonatkozó értékek is.

12. táblázat: A szemcseméret-eloszlás és gázadszorpció vizsgálatok eredményei

Aktiválás	$D_{at}$	Módusz	D10	D50	D90	$S_{BET}$	$V_p$	$A_p$	$d_p$
perc	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\text{m}^2/\text{g}$	$\text{m}^2/\text{g}$	$\text{m}^2/\text{g}$	$\text{nm}$
-	96,491	72,073	9,867	49,186	258,674	18,8	0,0042	9,190	9,0637
30	58,462	72,027	9,463	42,365	130,667	115,3	0,0312	67,83	4,0953
60	38,564	48,012	8,892	27,221	82,012	181,3	0,0537	118,03	3,4849
120	48,281	55,148	8,016	30,109	112,657	102,3	0,0226	49,83	5,5135

A 20. ábra az RDF-kokszok elgázosítás előtti és utáni kumulált szemcseméret-eloszlásait és a relatív szemcsenyakoriságot szemlélteti. Az elgázosítás előtti minta szemcsenyakoriság-görbéjén látható 3 csúcs arra utal, hogy a minta a szemcsék méretét tekintve is heterogén. Ennek oka, hogy az RDF pirolízise során egyes komponensekből finom szemcsék keletkeznek, míg más komponensek durvább koksz formájában maradnak a szilárd termékben.



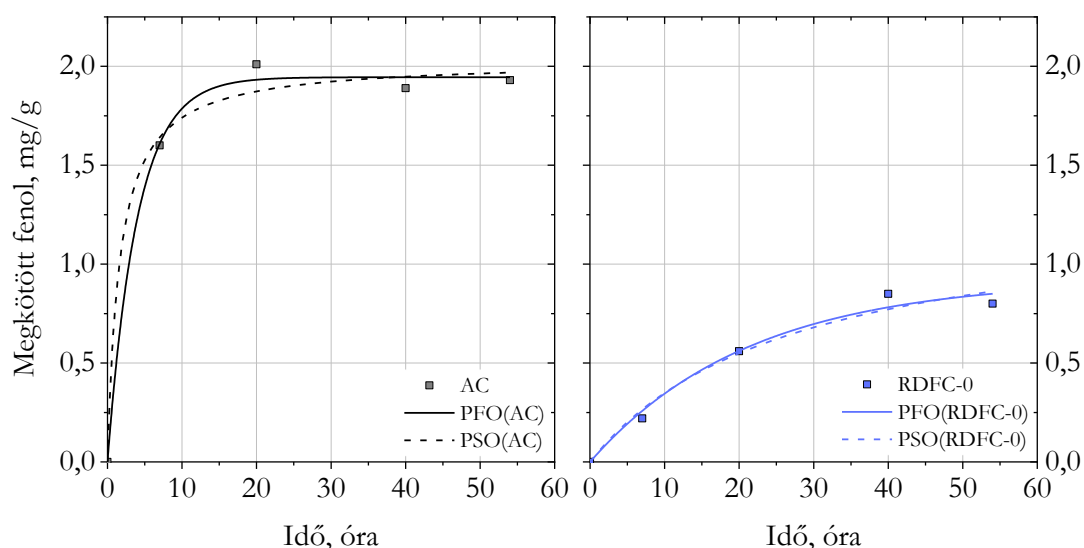
20. ábra: Az RDF-kokszok szemcseméret-eloszlása

Az elgázosítás előrehaladtával jól látható elmozdulás figyelhető meg a bimodális eloszlás felé, ami az anyag homogenitásának növekedésére utal. Ez az átalakulás több tényező kombinációjából eredhet, beleértve a szemcsék méretének csökkenését és a durvább szemcsék esetleges aprózódását az elgázosítási folyamat hatására. Az elgázosítás időtartamának növelése a görbék finomabb tartományba történő eltolódását is okozza. Kivételt képez ez alól az RDFC-120 minta, amelynek

görbéje az RDFC-30 és az RDFC-60 közötti szemcseméret-tartományban helyezkedik el. A jellemző szemcseméreteket tekintve az látható, hogy a D10 értéke az aktiválási idő növekedésével csökken és hasonló tendencia figyelhető meg a D50 és D90 értékek esetében is. Ugyanakkor a D50 és D90 átmérő 120 perc elgázosítást követően nagyobb, mint az RDFC-60 esetében, ami a finomabb szemcsék összetapadására utal. Ezek az eredmények rámutatnak arra, hogy az RDFC-120 fajlagos felületének csökkenését a megnövekedett pórusmérettel egyidejűleg a szemcsék agglomerálódása is okozta.

#### 4.1.3. Fenolmegkötési kísérletek a referencia RDF-kokszokkal

Az első kísérletek célja az egyensúlyi állapot eléréséhez szükséges idő meghatározása volt, amit 2 mg/L kiindulási fenolkoncentráció mellett vizsgáltam (21. ábra). A kísérletet elvégeztem kezeletlen pirolízis koksszal (RDFC-0) és referenciaként egy Thermo Fischer Scientific által forgalmazott aktív szénrel (AC) is. Ezen eredmények alapján a pirolízis koksz akár kezeletlenül is alkalmas bizonyos mértékben fenolmegkötésre, azonban ez a képessége jelentősen elmarad a referenciaként alkalmazott aktív szénétől. Az aktív szén esetén nem csak a fenolmegkötő-kapacitás nagyobb, hanem az adszorpciós egyensúly beálltához is elegendő kevesebb idő. Az adszorpciós folyamat kinetikai jellemzését pseudo-elsőrendű (PFO) és pseudo-másodrendű (PSO) kinetikai modellek segítségével végeztem el. Ezeket a 21. ábra mutatja be. Az adszorpciós egyensúly eléréséhez az AC minta esetében ~26 óra, az RDFC-0 esetében pedig ennél jóval több idő, megközelítőleg 64 óra szükséges.



21. ábra: Az egyensúlyi állapot beállításához szükséges idő meghatározása 2 mg/L kiindulási koncentrációnál

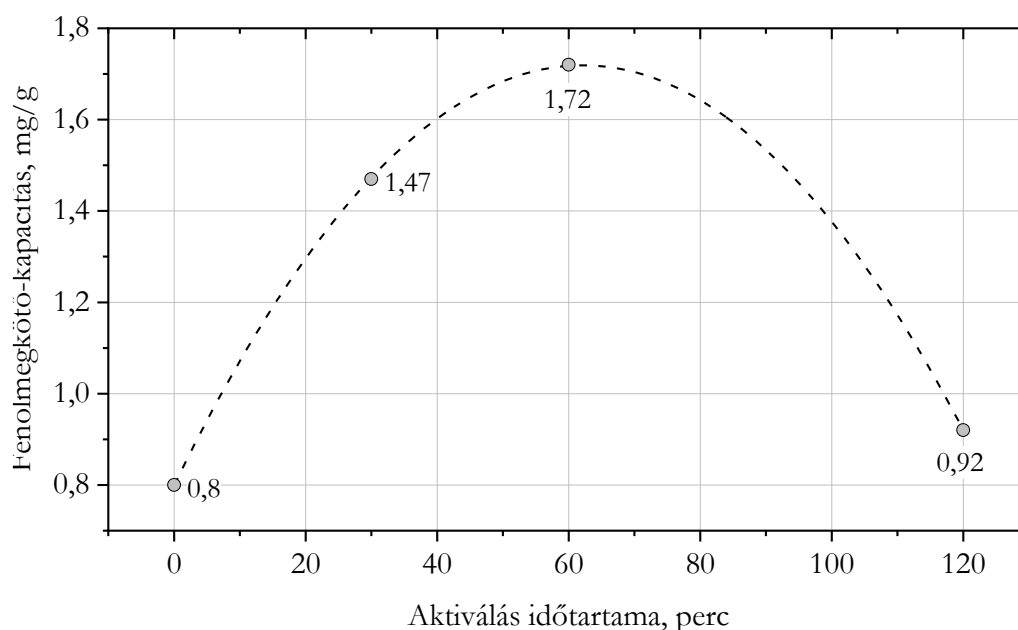
A 13. táblázat a kinetikai modellek által számított egyensúlyi adszorpciós kapacitás értékeket ( $q_e$ ), a sebességi együtthatókat ( $k_1$ ,  $k_2$ ) és a determinációs együtthatókat ( $R^2$ ) foglalja össze. A determinációs

együttható értékek alapján az AC és az RDFC-0 minták esetében egyaránt a pseudo-elsőrendű kinetikai modell illeszkedése pontosabb.

13. táblázat: Az RDFC-0 és AC minták mérési pontjaira illesztett kinetikai modellek paraméterei

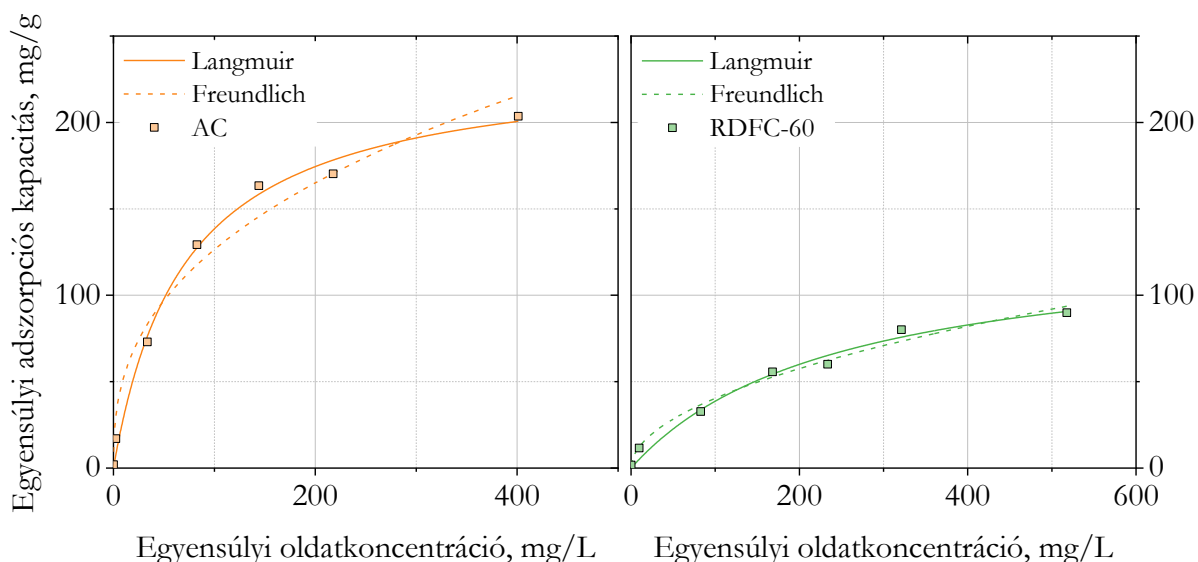
	Pseudo-elsőrendű modell (PFO)			Pseudo-másodrendű modell (PSO)		
	$q_e$ , mg/g	$k_1$	$R^2$	$q_e$ , mg/g	$k_2$	$R^2$
<b>RDFC-0</b>	$0,92 \pm 0,09$	$0,05 \pm 0,01$	0,9789	$1,30 \pm 0,24$	$0,03 \pm 0,02$	0,9702
<b>AC</b>	$1,95 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,03$	0,9956	$2,03 \pm 0,08$	$0,30 \pm 0,13$	0,9883

Annak érdekében, hogy az RDF-koksz adszorpciós kapacitását megnöveljem fizikai aktiválást alkalmaztam vízgőzzel. Ennek időtartama 30 és 120 perc között változott, így lehetőségem volt megvizsgálni az aktiválás időtartamának hatását a pirolízis kokszok fenolmegkötő-képességére. A mérési eredményeket a 22. ábra szemlélteti. A mérési pontokra másodfokú polinomot illesztettem ( $R^2=0,9992$ ). Mindössze 30 perc elgázosítás elegendő ahhoz, hogy a koksz fenolmegkötő kapacitását 0,80 mg/g-ról 1,47 mg/g-ra megnöveljem. A legjobb eredményt 60 perc elgázosítással sikerült elérni, ami egybeesik az illesztett görbe maximumával is.



22. ábra: Az elgázosítás időtartamának hatása az RDF-kokszok fenolmegkötő képességére

A 23. ábra a különböző kiindulási oldatkonzentrációk (2...600 mg/L) mellett végzett kísérletek átlagértékeit mutatja be, valamint a mérési pontokra illesztett Langmuir és Freundlich típusú adszorpciós izotermákat.



23. ábra: Az RDFC-60 jelű minta és a referencia aktív szén vizsgálata során kapott mérési pontok és a rájuk illesztett Langmuir és Freundlich izotermák

Az izotermákhoz tartozó illesztési paramétereket a 14. táblázat foglalja össze. A determinációs együtthatók ( $R^2$ ) alapján az RDFC-60 minta esetén közel azonos az illeszkedés pontossága mindkét izoterma esetén. A referencia aktív szén (AC) mérési pontjait tekintve a Langmuir-izoterma illeszkedik pontosabban. A Langmuir izotermák alapján a referencia aktív szén közel kétszer akkora maximális adszorpciós kapacitással ( $q_m = 235,8 \pm 9,7$  mg/g) rendelkezik, mint az RDFC-60 ( $133,6 \pm 14,8$  mg/g).

14. táblázat: A Langmuir és Freundlich izotermák paraméterei

	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$ , mg/g	$K_L$	$R^2$	n	$K_F$	$R^2$
<b>AC</b>	$235,8 \pm 9,7$	$0,0142 \pm 0,0019$	0,9937	$2,60 \pm 0,33$	$21,58 \pm 5,60$	0,9696
<b>RDFC-60</b>	$133,6 \pm 14,8$	$0,0041 \pm 9,8e-4$	0,9833	$1,96 \pm 0,18$	$3,83 \pm 1,05$	0,9839

A kísérleti eredményeimet összehasonlítottam a 15. táblázatban bemutatott, szakirodalomban fellelhető eredményekkel. Az összehasonlítás alapján, habár az RDF-ből előállított adszorbens nem rendelkezik kiemelkedő fenolmegkötő-képességgel, a jobb adszorpciós képességekkel rendelkező aktív szének előállítása jellemzően kémiai aktiválással történt. Így az általam előállított adszorbens esetén amellyel, hogy hulladékot használtam alapanyagként, megjelenik előnyként az is, hogy előállításához nincs szükség vegyszerekre.



15. táblázat: Mérési eredmények összehasonlítása különböző szakirodalmakkal

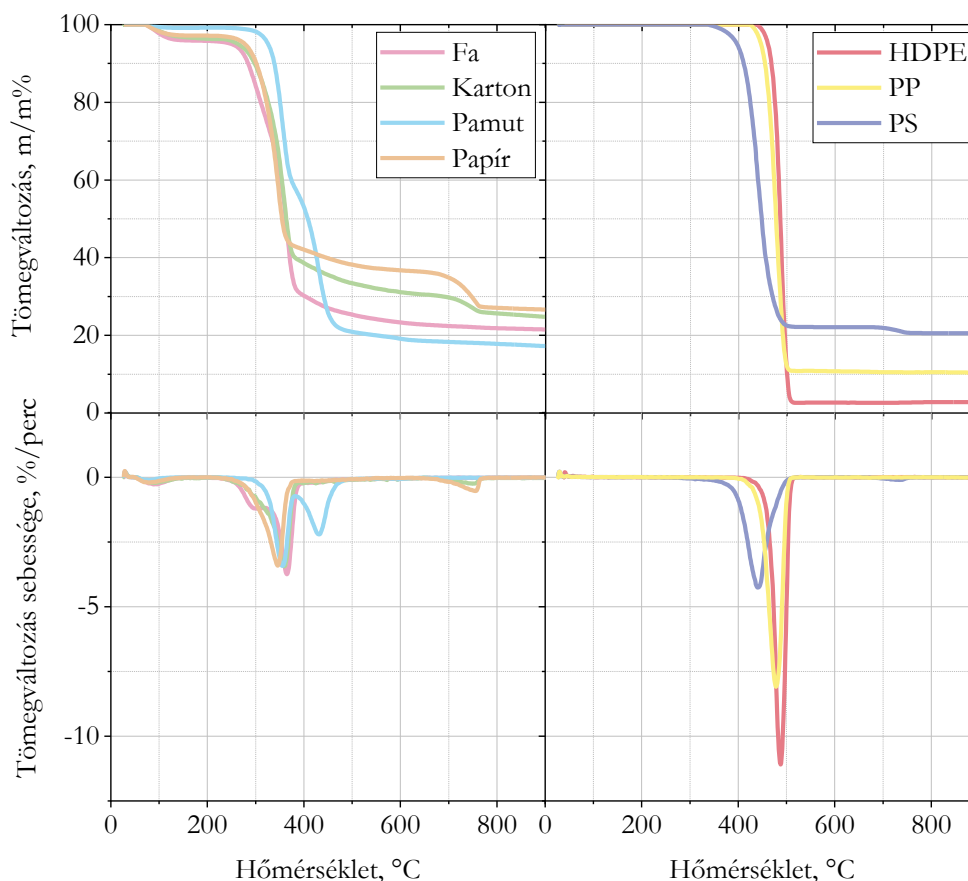
Aktív szén alapanyaga	Aktiválás módja	q <sub>m</sub> , mg/g	Forrás
kátrány, vinasz	KOH	57,5	[123]
<i>Acacia mearnsii</i> (fekete akácia)	ZnCl <sub>2</sub>	98,6	[98]
cukornád	NaOH	108,7	[124]
kukoricaszalma feketelúg	fizikai (vízgőzzel)	130,0	[125]
<b>RDF</b>	<b>fizikai (vízgőzzel)</b>	<b>133,6</b>	<b>saját eredmény</b>
ételhulladék	fizikai (vízgőzzel)	134,0	[126]
rizsszalma	KOH	156,3	[127]
<i>Ceiba speciosa</i> (hernyóselyemfa)	ZnCl <sub>2</sub>	156,7	[128]
rizsszalma	KOH-Na <sub>2</sub> EDTA	195,2	[127]
<b>referencia aktív szén</b>		<b>235,8</b>	<b>saját eredmény</b>
tölgyfa	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	248,9	[129]
olajos iszap	KOH	434	[130]

#### 4.2. KÍSÉRLETI RDF KOMPONENSEK ÉS KEVERÉK VIZSGÁLATA

Annak érdekében, hogy az eredmények reprodukálhatóságát növeljem, különböző keverékeket készítettem az RDF fő komponenseinek felhasználásával. Vizsgáltam a különböző komponensek és keverékek pirolízisét, a kokszok elgázosítását és az előállított aktív szén fenolmegkötő képességét.

##### 4.2.1. A különböző RDF komponensek és keverékek pirolízise

A vizsgált komponensek termoanalitikai elemzésének eredményeit a 24. ábra foglalja össze. A legalacsonyabb hőmérsékleten (megközelítőleg 250 °C-on) a fa bomlása kezdődik el. A fa fő alkotói a cellulóz, hemicellulóz és lignin. Ezek aránya a fa fajtájától függ; a keményfák – mint amilyen a vizsgált nyírfa is – több hemicellulózt és kevesebb lignint tartalmaznak, mint a puhafák [131]. A hemicellulóz bomlása alacsonyabb hőmérséklet-tartományban (220-315 °C) játszódik le, mint a cellulózé (315-400 °C). A 3 komponens közül a lignin bomlása a leglassabb, egészen 900 °C-ig eltarthat [132].



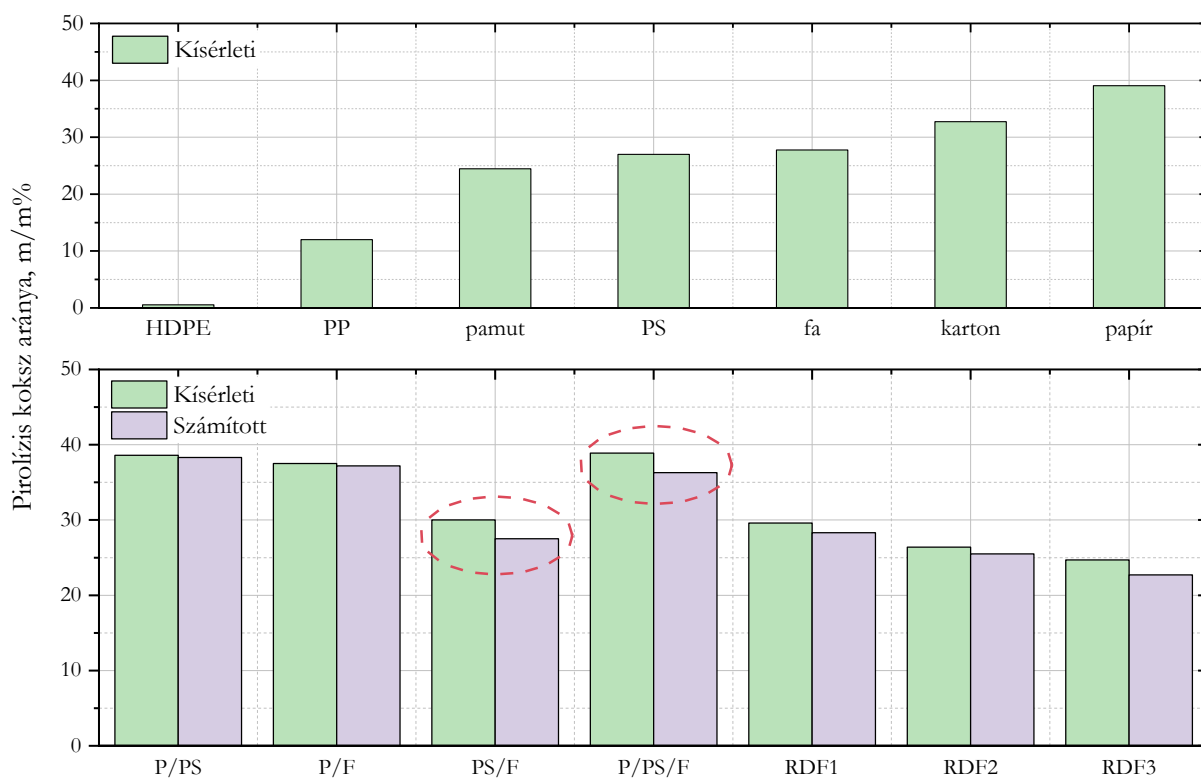
24. ábra: Az RDF komponensek termoanalitikai vizsgálatának eredményei

A fához tartozó DTG görbén látható, részben egymást fedő csúcsok a hemicellulózhhoz, valamint a cellulózhhoz tartoznak. A vizsgált fa esetében 900 °C-on 10 °C/perc felfűtési sebességet alkalmazva a pirolízis kokszt aránya 21,5 m/m%. A karton és a papír szintén cellulózból, hemicellulózból és ligninből felépülő anyagok, így a fához hasonló módon zajlik a bomlásuk inert atmoszférában. Azonban a papír esetén az első, hemicellulózhhoz és cellulózhhoz tartozó csúcsot követően a 650-780 °C-os hőmérséklettartományban található egy második, jól elkülönülő csúcs. Ez a tömegcsökkenés a papírban található ásványi adalékanyagok bomlására utal [133]. A cellulózalapú anyagok csoportjához tartozik a pamut is, ezért bomlása szintén 2 lépcsőben játszódik le, a benne lévő hemicellulóznak és cellulóznak köszönhetően. A vizsgált műanyagok közül a PS bomlása kezdődött el a legalacsonyabb hőmérsékleten, ezt követte a PP, majd a HDPE. A legtöbb szilárd maradék (20,5 m/m%) a PS esetében maradt 900 °C-on. Ezt követi a PP, 10,3 m/m%-kal, ami gyakorlatilag megegyezik a *MSZ EN ISO 21656:2021* szabvány alapján meghatározott hamutartalmával (10,5 m/m%). A szilárd maradék mennyisége a HDPE esetén volt a legkevesebb, mindössze 2,8 m/m%.

Az 1 dm<sup>3</sup> térfogatú kísérleti rendszerben végzett kísérletek során (25. ábra), – a derivatográfus vizsgálatok eredményeivel összhangban – a legkevesebb kokszt (0,6 m/m%) a HDPE pirolízise

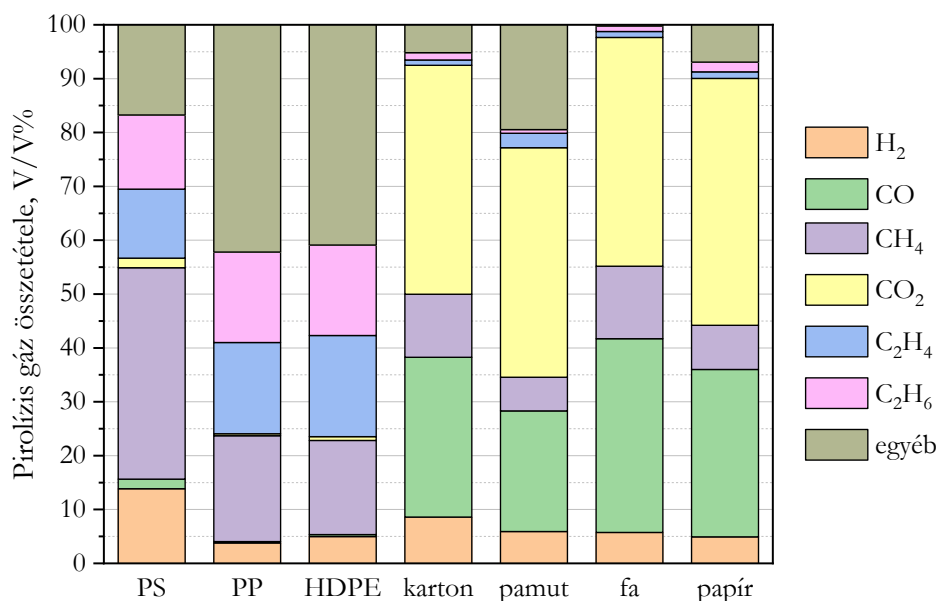
során képződött. Mivel a HDPE pirolízise során keletkező kokszt mennyisége a többi komponenshez képest elhanyagolható, ezért a továbbiakban – az elgázosítási és adszorpciós kísérleteim során – ezt a komponenset nem vizsgáltam. A műanyagok közül a legnagyobb mennyiségű kokszt a PS pirolízisekor képződik (27,0 m/m%). Az összes komponenst tekintve a papír hőbontását követően a legtöbb a szilárd maradék. Ennek háttérében részben az állhat, hogy a vizsgált anyagok közül a papír rendelkezik a legnagyobb hamutartalommal (20,7 m/m%).

Az egyes komponensek külön-külön történő pirolízise során kapott eredményeket felhasználva megbecsültem a keverékek pirolízisekor képződő kokszt mennyiségét, majd ezeket az eredményeket összehasonlítottam a ténylegesen mért értékekkel. A minták jelölésében a „P” a papírt, a „PS” a polisztirolt és az „F” a fát jelöli. A papír/PS, valamint a papír/fa keverékek esetén nem volt számottevő eltérés a becsült és a mért értékek között. Azonban a PS-t és fát tartalmazó keverékeknel a vártnál kevesebb kokszt képződött a kísérletek során, ami összhangban áll egy 2018-ban megjelent tanulmányban [134] bemutatott eredményekkel. A szerzők nyárfa és PS együttes pirolízisét vizsgálták, amely során szinergikus hatásokról számoltak be. A várható és a valós kokszt hozam különbsége a tanulmányban bemutatott esetben legfeljebb 2,5 m/m% volt. A fokozott kokszt képződés arra utal, hogy a PS jelenléte elősegíti olyan reakciók (illók kondenzálódása, repolimerizáció) végbemenetelét, melyek másodlagos kokszt képződést eredményeznek.



25. ábra: A pirolízis kísérletek során 520 °C-on visszamaradó kocszt mennyisége

A pirolízis során képződő gázokat összegyűjtöttem, majd gázkromatográffal elemeztem. A kísérletek során képződő gázok átlagos összetételeit a 26. ábra mutatja be. Összetételüket tekintve nagy hasonlóságot mutatnak a műanyagok – különösen a polipropilén és a polietilén – pirolízise során képződő gázok. Ugyanakkor nagy arányban voltak jelen azonosítatlan gázok mindhárom műanyag esetén. Ennek oka, hogy az alkalmazott gázkromatográf a szénhidrogének közül mindössze a  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  és  $\text{C}_2\text{H}_6$  mérését teszi lehetővé, míg ezek a gázok jellemzően nagy mennyiségben tartalmaznak egyéb nagyobb szénatomszámú szénhidrogéneket [135–137].

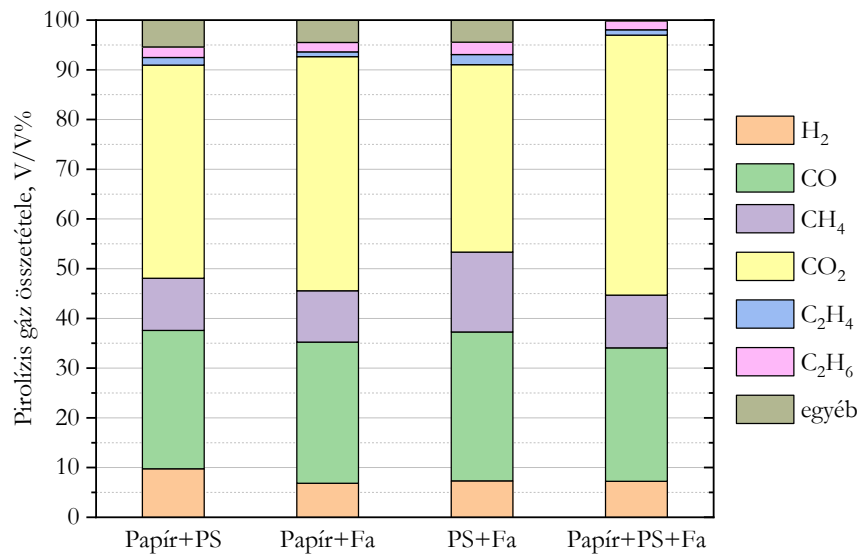


26. ábra: A kísérleti RDF komponenseinek pirolízise során képződő gázok összetétele

Míg a műanyagok pirolízise során képződő szénhidrogénekben gazdag gázok jellemzően nagy fűtőértékkel rendelkeznek, a cellulózalapú anyagok pirolízis gázai legnagyobb mennyiségben (42,5-45,8 V/V%)  $\text{CO}_2$ -t tartalmaznak, ami jelentősen csökkenti a fűtőértéküket. A legrosszabb esettel számolva és az ismeretlen komponenseket nem éghető gáznak tekintve a becsült fűtőértékük  $7,4$ - $10,7 \text{ MJ/m}^3$ . Habár ez nem számít nagy fűtőértéknek, a nagyolvasztókban nyersvasgyártás során keletkező kohógáz fűtőértékét ( $\sim 3,3 \text{ MJ/m}^3$ ) meghaladja. A kohógázt pedig előszeretettel alkalmazták kishőmérsékletű kemencékben és kazánokban, földgázhoz keverve [138]. Így nagyobb fűtőértékű gázokkal keverve, akár a cellulózalapú anyagokból előállított pirolízis gázok is hasznosíthatók lehetnek.

Az RDF pirolízise szempontjából ebből az következik, hogy a cellulóztartalmú komponensek arányának növekedése elősegíti az oxigéntartalmú komponensek, beleértve a  $\text{CO}_2$  megjelenését a pirolízisgázban, ami a gáz fűtőértékének csökkenéséhez vezet. Ezzel szemben a műanyagok pirolízise során szénhidrogénekben gazdag gáz keletkezik, ezáltal az RDF-ben lévő műanyagok mennyiségének növekedése alapvetően a termék-gáz fűtőértékének növekedését eredményezi.

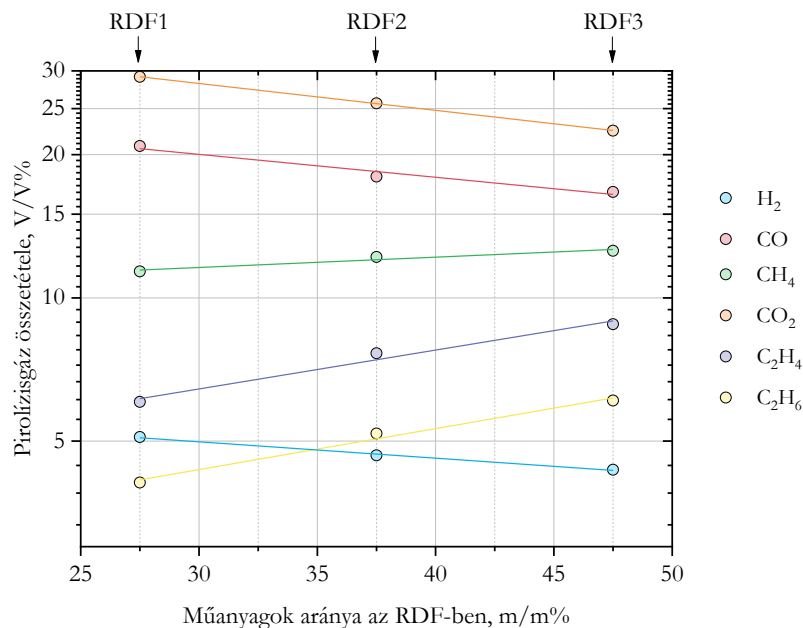
A papír, PS és fa alapú két- és háromkomponensű keverékekben a PS aránya 0 és 28,4 m/m% között változott, így a képződő gázok összetételét (27. ábra) főként a cellulózalapú anyagok határozzák meg.



27. ábra: A két- és háromkomponensű keverékek pirolízis gázai

A PS-fa keverékben volt jelen a legnagyobb arányban PS, ezáltal a PS-fa keverék pirolízis gáza rendelkezett a legkisebb CO<sub>2</sub> (37,7 V/V%) és legnagyobb CH<sub>4</sub> (16,1 V/V%), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (2,0 V/V%) és C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (2,5 V/V%) tartalommal. A többi keverék esetében a CO<sub>2</sub> 42,9-52,3 V/V%, a CH<sub>4</sub> 10,3-10,6 V/V%, a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 1,0-1,5 V/V%, a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pedig 1,8-2,1 V/V% között változott.

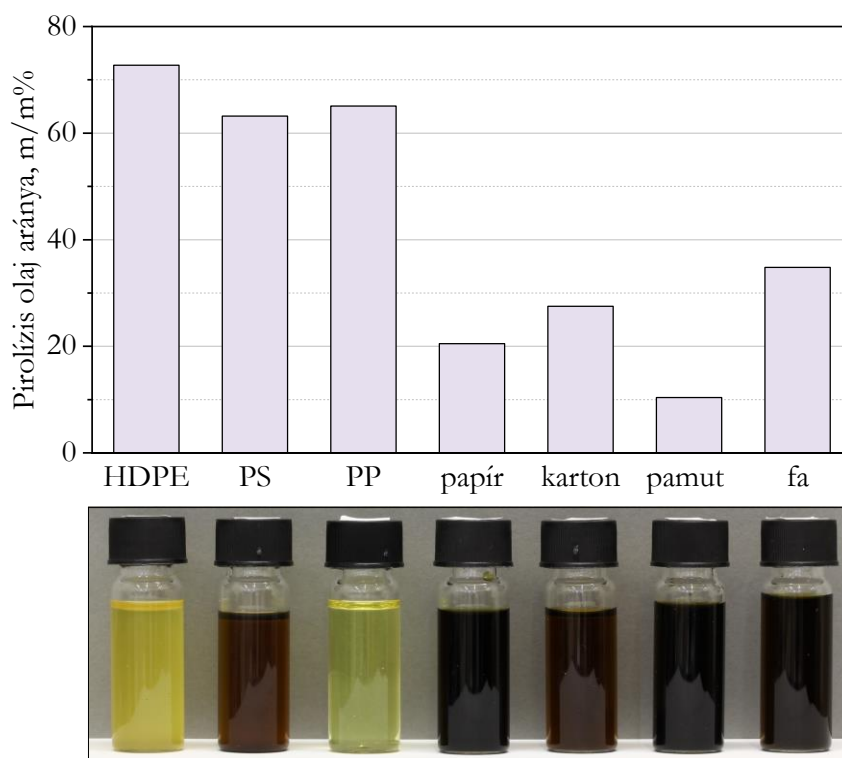
A 28. ábra a kísérleti RDF keverékek pirolízise során képződő gázok összetételének változását szemlélteti az RDF összes PP, PS és HDPE tartalmának (27,5...47,5 m/m%) függvényében.



28. ábra: A pirolízisgáz összetételének alakulása az RDF összetételének függvényében

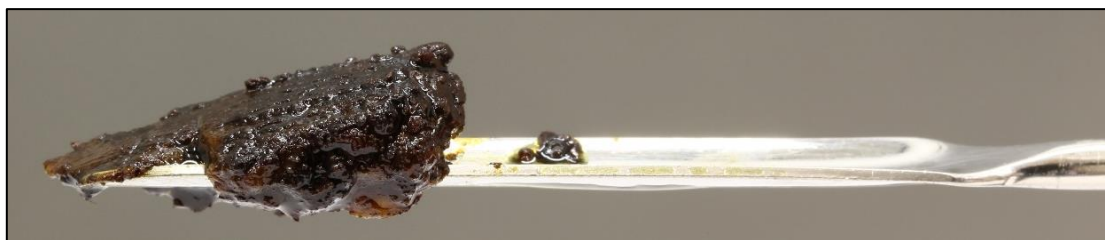
A fix PP:PS:HDPE (1:1:3) arány mellett végzett kísérletek alapján a műanyagok mennyisége és az egyes pirolízisgáz komponensek aránya közötti kapcsolat lineáris. A lineáris kapcsolat a determinációs együtthatók alapján a H<sub>2</sub> (R<sup>2</sup>=0,99533) és a CO<sub>2</sub> (R<sup>2</sup>=0,99992) esetében a legerősebb, míg a CH<sub>4</sub> (R<sup>2</sup>=0,95157) esetében a leggyengébb. A műanyagok mennyiségének növekedése az RDF-ben a pirolízisgáz CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> és C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> tartalmának növekedéséhez, valamint a H<sub>2</sub>, CO és CO<sub>2</sub> tartalmának csökkenéséhez vezet.

Habár a műanyagok pirolízise során nagy fűtőértékű gázok szabadulnak fel, a domináns termék jellemzően a folyadék fázis (29. ábra). Kísérleteim során a legtöbb folyadék (72,8 m/m%) a HDPE hőbontásakor keletkezett. Ezt követte a PP 65,1 m/m%-kal, valamint a PS 63,2 m/m%-kal.



29. ábra: A pirolízis folyékony termékei

Kutatómunkám során a folyékony termék vizsgálatával kísérleti úton nem foglalkoztam, ugyanakkor szakirodalomkutatásom során érintettem ezt a tématerületet is. Szakirodalomkutatásom alapján ezek a pirolízis olajok összetételüktől függően felhasználhatók tüzelőanyagként, vagy akár folyékony üzemanyagok előállítására is alkalmasak lehetnek [139–141]. A cellulózalapú anyagok pirolízise során lényegesen kevesebb, átlagosan 23,3 m/m% folyadék kondenzálódott a folyadékgyűjtő edényben. Ezek a folyadékok szemmel láthatóan is kevésbé homogének. Tartalmazhatnak vizet, ecetsavat, metanolt, furfurolt, acetont, fenolszármazékokat [142]. Az RDF keverékek pirolízise során a vizes, olajos fázis mellett nagy mennyiségben képződik egy sűrűbb, kátrányos fázis (30. ábra).

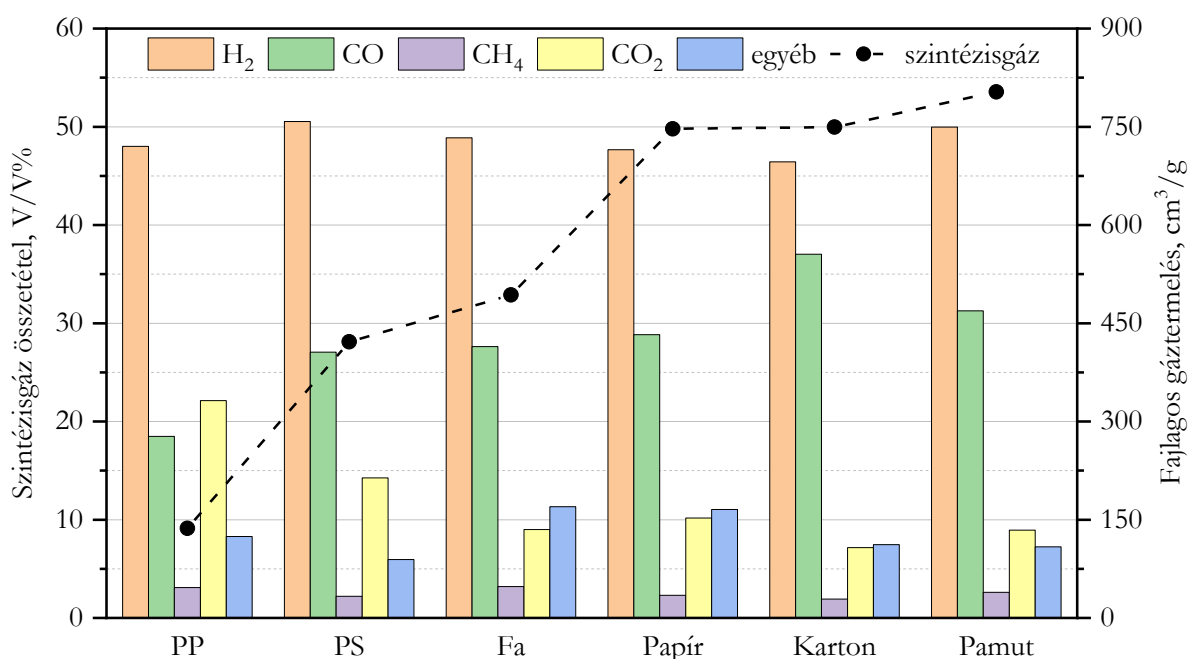


30. ábra: A kísérleti RDF pirolízise során képződő kátrány

A kísérleti RDF keverékek pirolízise során mindössze 11,3-13,5 m/m% folyadék gyűlt össze a folyadékgyűjtő edényben. Ugyanakkor jelentős mennyiségű viasz és kátrány rakódott le a csövekben. Előbbi képződése a poliolefinnek (HDPE, PP) pirolízisekor [143], utóbbi biomasszák hőbontása során jellemző [144].

#### 4.2.2. Szintézisgázok jellemzése

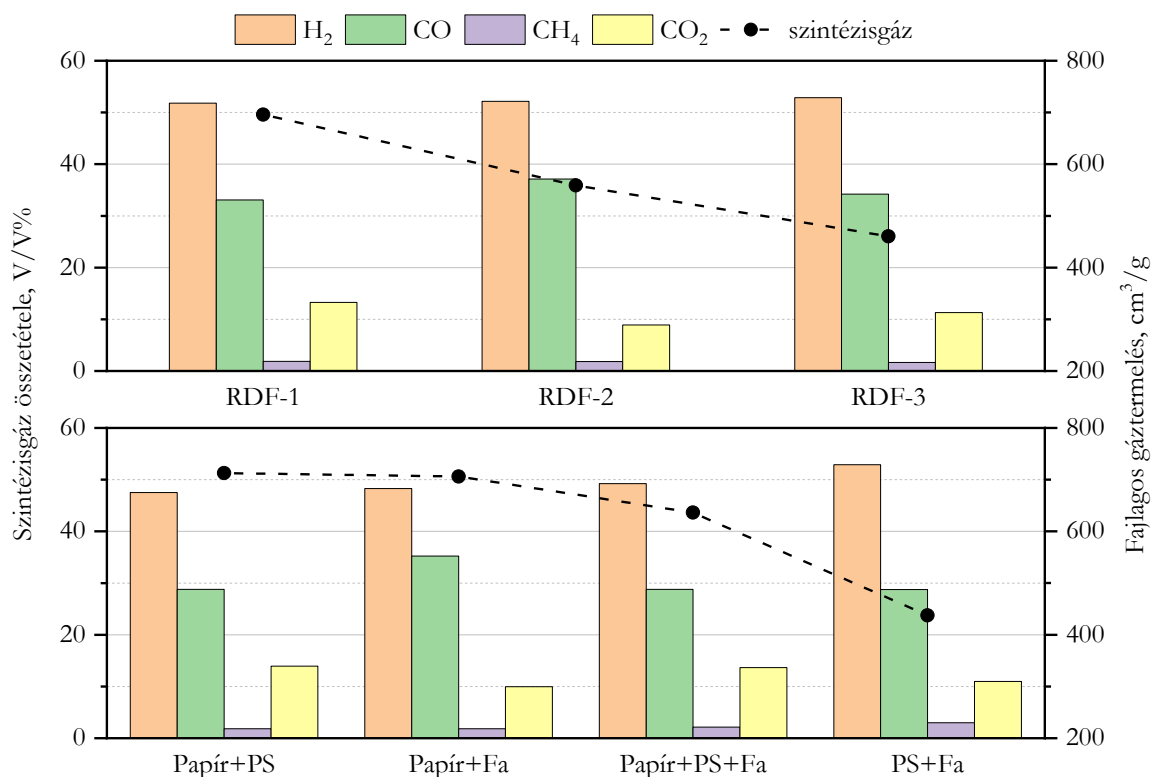
Pirolízist követően a kokszokat vízgőzzel elgázosítottam annak érdekében, hogy megvizsgáljam és összehasonlítsam a különböző eredetű pirolízis kokszokból előállítható szintézisgázokat, másrészt, hogy aktív szeneket állítsak elő. Az elgázosítás során képződött szintézisgázokat összegyűjtöttem és összetételüket gázkromatográffal meghatároztam. Ennek eredményei, valamint a különböző kokszok elgázosítása során képződött, egységnyi koksz tömegére vonatkoztatott gáztermelés értékei láthatók a 31. ábrán.



31. ábra: A különböző eredetű pirolízis kokszok elgázosítása során képződő szintézisgázok mennyisége és összetétele

A fajlagos gáztermelést tekintve jelentős különbségek figyelhetők meg. A legkevesebb gáz ( $136,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) a PP-alapú kokszt elgázosítása során képződik. Ennek legfőbb oka, hogy a karbontartalom jelentős része a pirolízis során az olaj és gáz termékekbe kerül, ezáltal a pirolízis kokszt tömegének megközelítőleg  $87,5 \text{ m}/\text{m}\%$ -át hamu alkotja. Emellett a PP-kocszt pirolízise során rendkívül finom szemcsés szilárd maradékanyag képződik és a finom szemcsék alkotta tömör szemcsehalmaz a vízgőz számára is nehezebben járható át. Fajlagos gázképződés szempontjából a PP-kocsztot a PS-kocszt követi, jelentősen nagyobb, megközelítőleg 3-szoros ( $421,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) szintézisgáz termeléssel. A cellulózalapú anyagcsoportot tekintve a fa-alapú kocszt elgázosítása során képződik a legkevesebb gáz ( $493,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). A legtöbb szintézisgázt ( $746,7\text{-}803,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) a papír-, karton-, valamint a pamut-alapú minták elgázosításával sikerült előállítani. A szintézisgáz komponenseinek alakulását tekintve a  $\text{H}_2$  mennyisége viszonylag szűk tartományban ( $50,2\text{-}55,1 \text{ V}/\text{V}\%$ ) változik. A metánképződés is hasonló mértékű a különböző eredetű kocsztok elgázosítása során. A legnagyobb eltérés a  $\text{CO}$  és a  $\text{CO}_2$  képződés során figyelhető meg. Előbbi  $20,2$  és  $40,0 \text{ V}/\text{V}\%$ , utóbbi  $7,7$  és  $24,1 \text{ V}/\text{V}\%$  között változik.

Az RDF keverékek mérési eredményeit összehasonlítva (32. ábra) az RDF-1 jelű minta kocsztjának elgázosítása során a legnagyobb mértékű a gázképződés ( $696,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).



32. ábra: A szintézisgáz mennyisége és összetétele az RDF összetételének függvényében

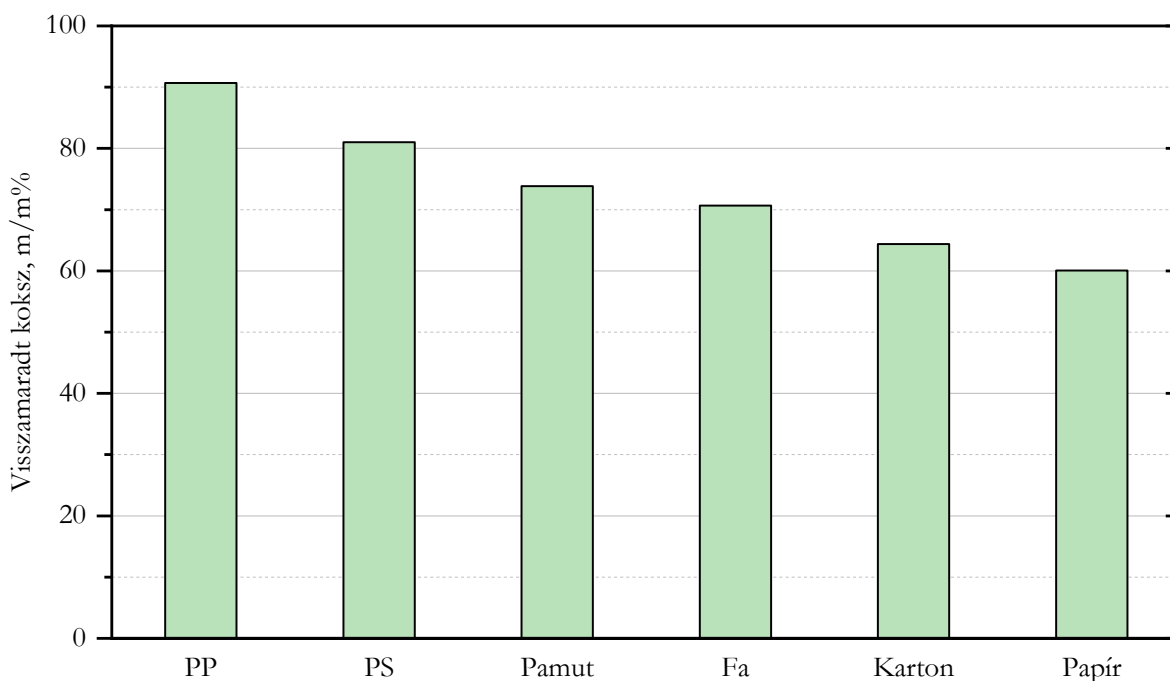


Az RDF keverék kezdeti műanyagtartalmának növekedésével a gáztermelés fokozatosan csökken. A vizsgált komponensekre általánosan igaz ez az összefüggés, azonban a csökkenés mértéke jelentősen függ az RDF-ben található műanyagok típusától és azok egymáshoz viszonyított arányától, hiszen a PP és a PS kokszok elgázosítása során termelt gázmennyiségek is jelentősen eltértek.

Az RDF összetételének drasztikus változtatása a kokszelgázosítás során képződő szintézisgáz összetételére már nincs jelentős hatással. A szintézisgázok átlagosan  $52,3 \pm 0,5$  V/V% H<sub>2</sub>-t,  $34,8 \pm 2,1$  V/V% CO-t,  $1,8 \pm 0,1$  CH<sub>4</sub>-et és  $11,2 \pm 2,2$  V/V% CO<sub>2</sub>-t tartalmaznak. Az egyszerűbb, legfeljebb 3 komponensű keverékek gázainak összetétele is hasonló. A H<sub>2</sub> 50,7-55,3 V/V%, a CO 30,1-37,0 V/V%, a CH<sub>4</sub> 1,9-3,1 V/V, a CO<sub>2</sub> pedig 10,5-15,1 V/V% között változik.

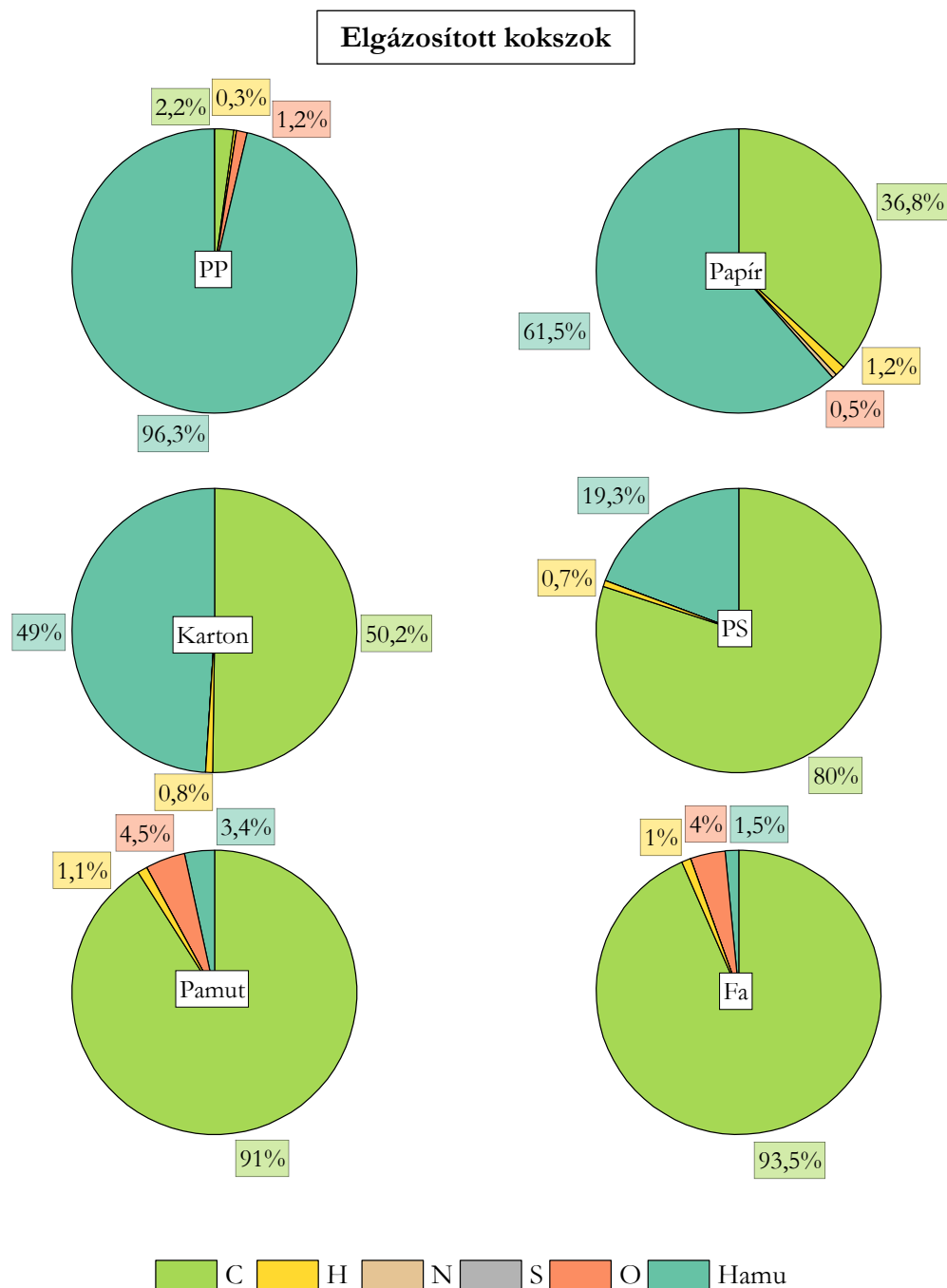
### 4.2.3. Elgázosított kokszok jellemzése

A szintézisgázképződés mértékéhez hasonlóan a különböző alapanyagok esetében az elgázosítás során a visszamaradt koksz arányában is jelentős különbségek figyelhetők meg (33. ábra). Ahogyan a legkisebb mértékű gázképződés a műanyag-alapú kokszokat jellemezte, ezzel összhangban a szilárd maradékanyag aránya is a PP-, valamint a PS-alapú koksz elgázosítása során volt a legnagyobb. A legnagyobb mértékű átalakulás a papír-alapú koksz elgázosításakor következett be, melynek 60,1 m/m%-a maradt vissza szilárd koksz formájában.



33. ábra: A különböző eredetű pirolízis kokszok elgázosítása során a szilárd maradékanyag aránya

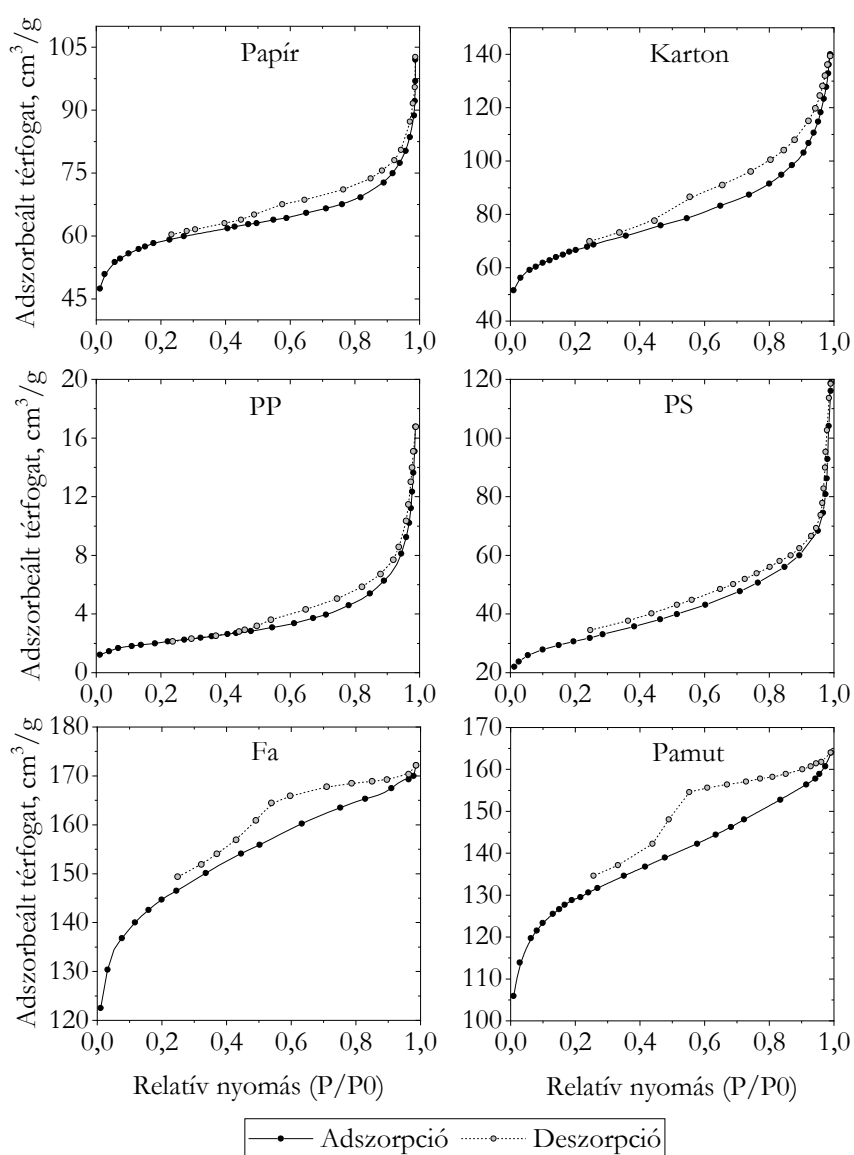
Az elgázosított kokszok összetételéről a 34. ábra szolgál információval. A PP-alapú koksz elgázosítását követően visszamaradt szilárd anyag kiugróan nagy hamutartalommal rendelkezik, eléri a 96,3 m/m%-ot. Jelentősen kisebb, de a többi vizsgált anyaghoz képest szintén nagy hamutartalommal rendelkezik a papír- (61,5 m/m%) és a karton-alapú (49,0 m/m%) koksz. A PS-ből előállított aktív szén már 80,0 m/m% karbon-tartalommal rendelkezik és emellett mindössze 19,3 m/m% hamutartalommal. A legnagyobb karbon- és legkisebb hamutartalommal a pamut- és a fa-alapú kokszok rendelkeznek és hamutartalmuk is mindössze átlagosan 1,5-3,4 m/m%. A kéntartalom egyik vizsgált mintánál sem haladta meg a kimutatási határértéket (0,2 m/m%).



34. ábra: A különböző eredetű aktivált kokszok összetétele

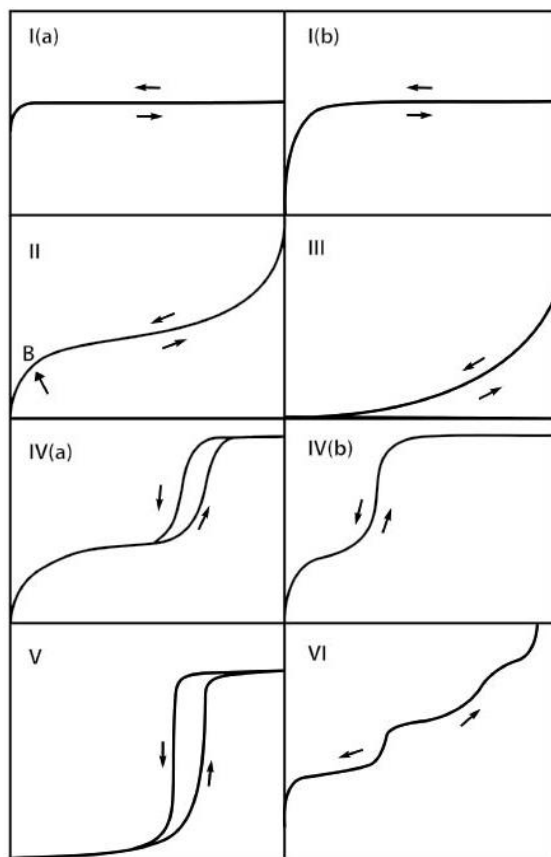
A PP-alapú maradékanyagoknak kiugróan kicsi a fajlagos felülete ( $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Ezt jelentősen meghaladja a PS-alapú kokszt esetén mért érték ( $107,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ), de a többi vizsgált mintához képest ez is jelentősen elmarad. A papír- ( $199,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ) és a karton-alapú aktív szén ( $228,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) fajlagos felülete már megközelítőleg kétszerese a PS-alapú kokszt esetén mért értéknek. A legnagyobb fajlagos felülettel a pamut- ( $438,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) és a fa-alapú aktív szén ( $488,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) rendelkeznek, azonban még ezek sem érik el a referencia aktív szénre vonatkozó értéket ( $736,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

A fa- és a pamut-alapú aktív szén nitrogén adszorpciós és deszorpciós izotermái (35. ábra) nagyon hasonlóak, az adszorpciós ág alakja alapján a IUPAC I. típusú izoterma-osztályába tartoznak.



35. ábra: RDF komponensek adszorpciós-deszorpciós görbéi

Egy 2015-ben megjelent tanulmány [120] szerzői szerint a IUPAC-féle osztályozás megalkotása óta eltelt közel 40 év során több új, jellegzetes izoterma típus is megjelent, így javaslatot tettek az eredeti osztályozás módosítására (36. ábra).

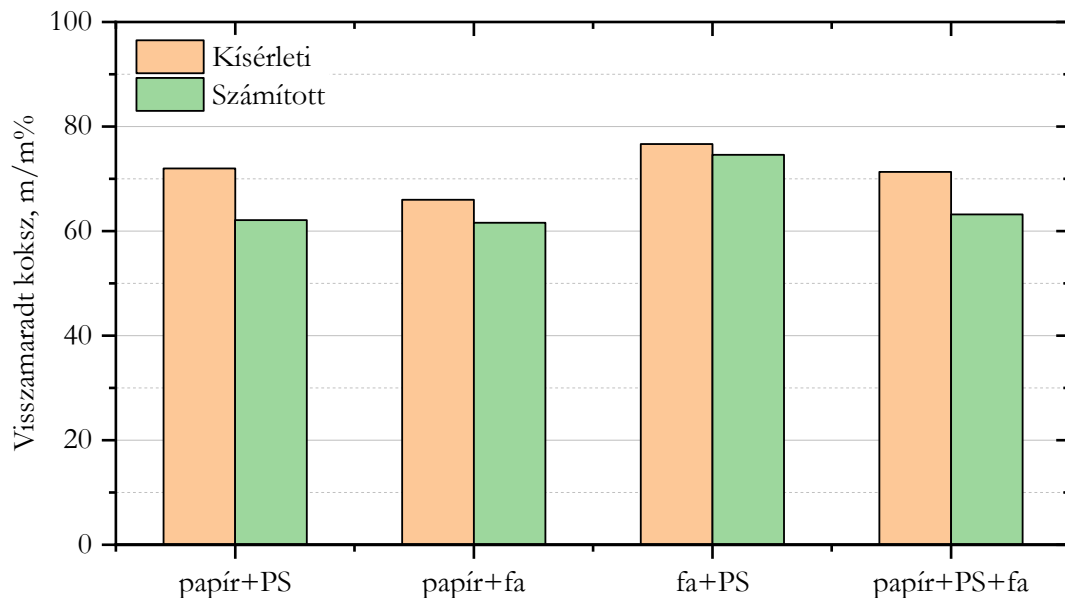


36. ábra: Fiziszorpciós izotermák osztályozása [120]

Az általuk javasolt rendszer az I-es csoporton belül is megkülönböztet I(a) és I(b) típusokat. Ez alapján a fa- és a pamut-alapú minták izotermái az I(b) csoporthoz állnak legközelebb. Az I(b) típusú izotermákat olyan anyagoknál láthatjuk, amelyek pórusméret-eloszlása szélesebb tartományban mozog, beleértve a szélesebb mikropórusokat és akár a keskenyebb mezopórusokat. A vizsgált anyagok közül ezekre volt jellemző a legkisebb átlagos pórusátmérő, a pamut-alapú minta esetében 2,3 nm, a fa-alapú aktív szén esetében pedig 2,2 nm. A második anyagpárt, amelynek izotermái hasonló lefutásúak, a papír- és a karton-alapú aktív szenek alkotják. Az adszorpciós görbe alakja alapján a II. izoterma-csoportba sorolhatók, ugyanakkor hiszterézis hurkot is láthatunk. Mindkét esetben nyílt a hiszterézis hurok, alakjukat tekintve legjobban a IUPAC féle osztályozás H3 típusú hiszterézisére hasonlítanak. A hiszterézishurok alakjából következtetni tudunk a pórusok alakjára. A H3-as hiszterézis alapján rés alakú pórusok jelenlétére következtethetünk [145]. Végül a PP- és a PS-alapú minták izotermái leginkább a III. típus jellemzőit hordozzák. A III. típusú

izotermák gyenge adszorbens-adszorptívum kölcsönhatásra utalnak [119]. A PP-alapú minta esetén látunk egyedül zárt hiszterézishurkot, ami H3 típusú, tehát rés alakú pórusok jelenlétére utal.

Az egykomponensű kokszok elgázosításából származó adatok felhasználásával kiszámítottam, hogy a 2 és 3 komponensű keverékek elgázosítása során az egyes kokszoknak várhatóan hány százaléka marad vissza az elgázosítást követően. A kapott értékeket összehasonlítottam a valós mérési eredményekkel (37. ábra).

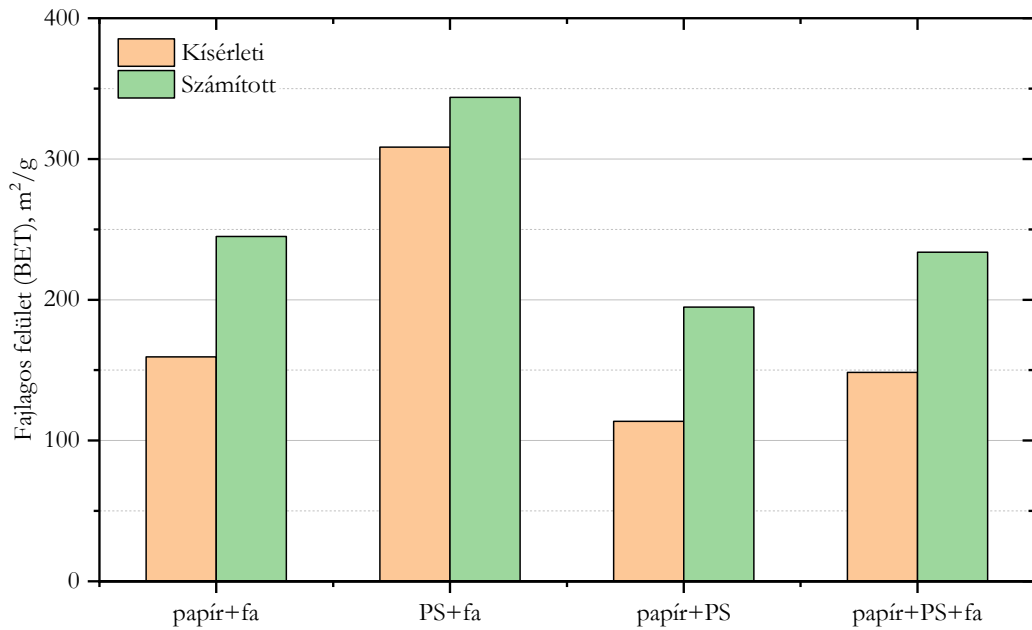


37. ábra: A szilárd maradék aránya a keverékek kokszainak elgázosítását követően

A legkisebb eltérés a fát és PS-t tartalmazó keverék esetében volt megfigyelhető. Minden olyan keverék vizsgálata során, amely tartalmaz papírt, ez a különbség már szignifikánsabb.

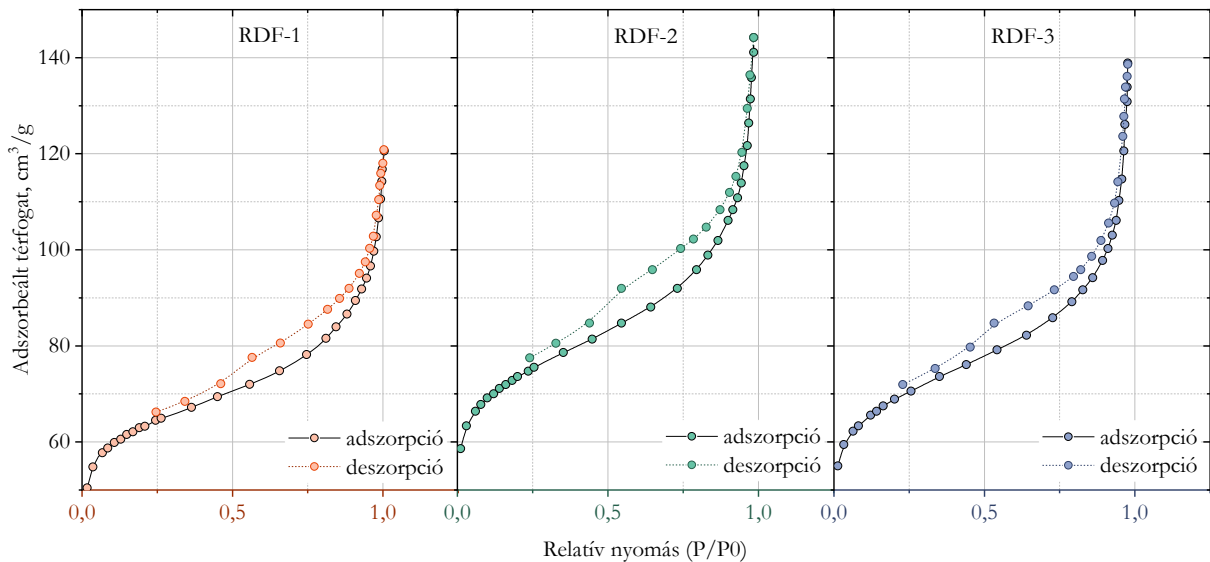
A vizsgált irodai fénymásolópapír kiugróan nagy, 20,7 m/m% hamutartalommal rendelkezik. Papírgyártás során a cellulóz mellett számos különféle adalékanyagok is alkalmaznak, ezek típusait és mennyiségét a papír felhasználási módja határozza meg. Az adalékanyagok egyik csoportját a töltőanyagok képviselik. A töltőanyagok a papír áttetszőségének csökkentésében játszanak szerepet. Töltőanyagként gyakran használnak kaolint [115], ami elgázosítás során vékony réteget képezhet a kokszszemcsék felületén, ezáltal gátolva az elgázosítási reakciók végbemenetelét [146].

Az elgázosított kokszok fajlagos felületeit vizsgálva a papírt tartalmazó keverékek mért fajlagos felületei jelentősen elmaradnak becsült értékektől (38. ábra). Ez szintén lehet a következménye a kaolin által okozott gátlásnak az elgázosítási reakciók során.



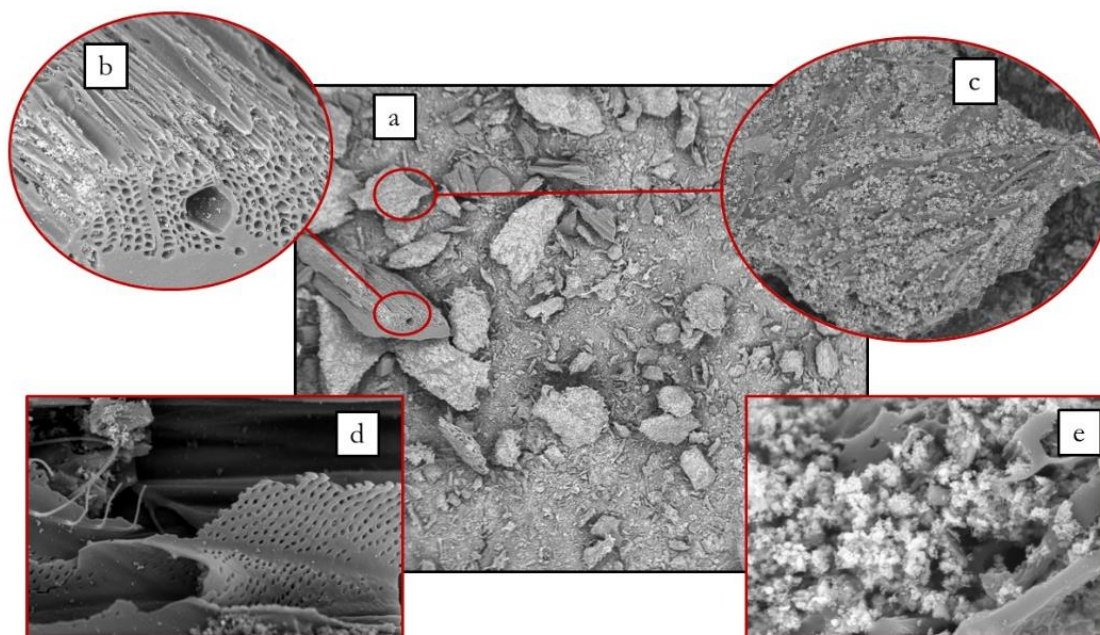
38. ábra: Papír, fa és PS alapú keverékek fajlagos felület vizsgálatának eredményei

Az RDF keverékek kokszaik elgázosítása során a műanyagok arányának növekedésével csökken az elgázosítást követően visszamaradt kokszt mennyisége (68,6 m/m%-ról 63,6 m/m%-ra). A gázadszorpció vizsgálat eredményeit a 39. ábra mutatja be. Az RDF-alapú kokszt komponenseinek sokfélesége miatt elgázosításuk során számos olyan folyamat játszódhat le, ami befolyásolhatja a fajlagos felület alakulását. Azonban az látható, hogy drasztikus változások az RDF kezdeti összetételében is csak viszonylag kis különbségeket eredményeznek a fajlagos felületek között.



39. ábra: Az RDF keverékek adszorpció és deszorpció izotermái

Az RDF1 jelű keverékből előállított aktív szénről készült SEM felvételeket a 40. ábra mutatja be. Az 'a' ábrán 25-szörös nagyításban látható az elgázosított kísérleti RDF keverék, ami láthatóan széles tartományú szemcseméret-eloszlást mutat.

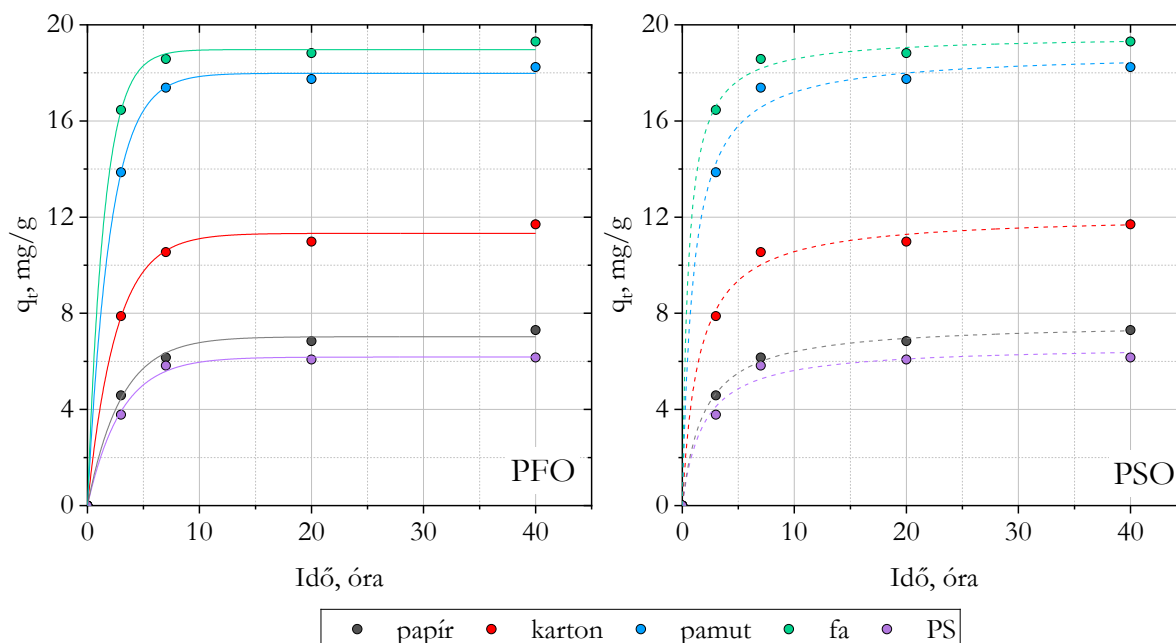


40. ábra: SEM felvételek a kísérleti RDF-ből előállított aktív szénről

A cellulóztartalmú komponensek közül a fa ('b' és 'd'), papír ('c') és karton kokszzemcséi nehezebben aprózódnak, egyes szemcsék ('b') átmérője akár a 0,5-1 mm-t is elérte. Láthatóan az aktív szén szerkezetét jelentősen befolyásolja az alapanyag típusa. Ilyen heterogén rendszereknél az eltérő alapanyagok egymásra is hatással lehetnek, mint a 'b' és 'c' ábrákon látható finom frakció, ami a nagyobb szemcsékre tapadva, annak redőibe kerülve szintén eredményezheti az átlagos fajlagos felület csökkenését.

#### 4.2.4. Fenolmegkötési kísérletek

A különböző alapanyagokból előállított aktív szenek vizsgálata során is meghatároztam az adszorpció időfüggését. A mérési pontokra pseudo-elsőrendű (PFO) és pseudo-másodrendű (PSO) kinetikai modelleket illesztettem. A mérési pontokat és a rájuk illesztett görbéket a 41. ábra szemlélteti. Az adszorpció egyensúly eléréséhez szükséges idő a fa alapú koks esetében a legkevesebb, megközelítőleg 11 óra. Ezt követi a pamut (~11 óra), karton (~16 óra), papír (~17,5 óra) és végül a PS (~18,5 óra). Ez jóval kevesebb, mint a referencia aktív szén esetében mért idő, ugyanakkor az aktív szén granulátumként, a kokszok pedig por formájában kerültek az oldatba. A por egyenletesebben tudott eloszlani az oldat teljes térfogatában, mint a referencia aktív szén.



41. ábra: A fenoladszorpció időfüggésének vizsgálata a különböző alapanyagokból előállított aktív szenek esetén

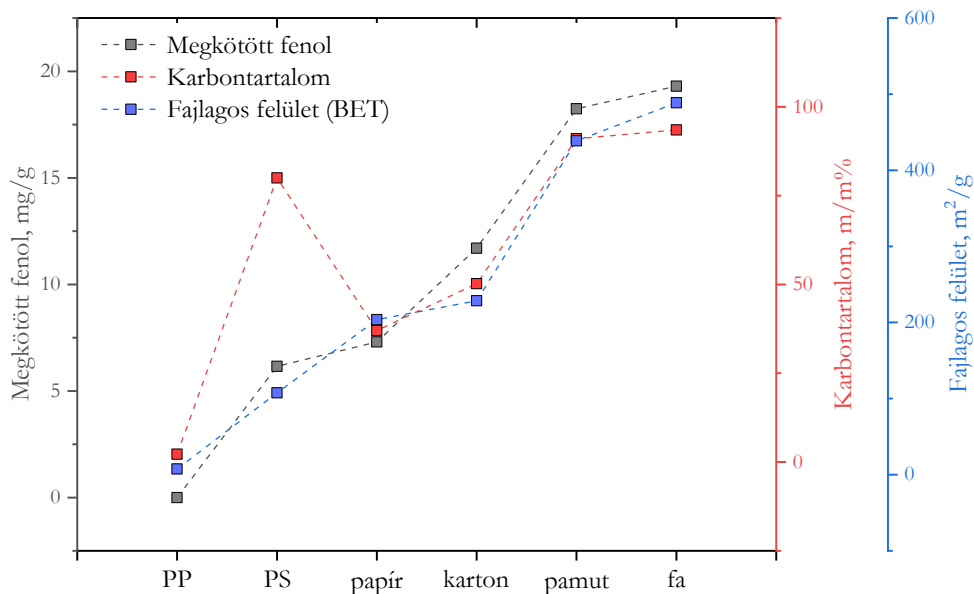
A determinációs együtthatók alapján a papír alapú koks kivételével minden esetben a pszeudo-elsőrendű modell illeszkedése a pontosabb. Az alkalmazott kinetikai modellek fő paramétereit – az egyensúlyi adszorpció kapacitást, a reakciósebességi és determinációs együtthatókat – a 16. táblázat foglalja össze.

16. táblázat: A különböző alapanyagokból előállított aktív szenek mérési pontjaira illesztett kinetikai modellek paramétereit

	Pszedo-elsőrendű modell			Pszedo-másodrendű modell		
	$q_e$ <i>mg/g</i>	$k_1$ <i>1/min</i>	$R^2$	$q_e$ <i>mg/g</i>	$k_2$ <i>mg/(g·min)</i>	$R^2$
<b>Fa</b>	$18,97 \pm 0,15$	$0,67 \pm 0,04$	0,9991	$19,56 \pm 0,23$	$0,10 \pm 0,02$	0,9989
<b>Pamut</b>	$17,98 \pm 0,13$	$0,49 \pm 0,02$	0,9993	$18,87 \pm 0,47$	$0,05 \pm 0,01$	0,9949
<b>Karton</b>	$11,32 \pm 0,20$	$0,39 \pm 0,03$	0,9963	$12,11 \pm 0,35$	$0,06 \pm 0,01$	0,9938
<b>Papír</b>	$7,02 \pm 0,16$	$0,34 \pm 0,03$	0,9939	$7,62 \pm 0,13$	$0,07 \pm 0,01$	0,9981
<b>PS</b>	$6,18 \pm 0,11$	$0,34 \pm 0,03$	0,9960	$6,66 \pm 0,38$	$0,08 \pm 0,03$	0,9776

Az egyes adszorbensek közül a legnagyobb fenolmegkötő kapacitással a fa és a pamut rendelkezik (42. ábra). Ezeket a karton, a papír és a PS követik. A PP-alapú maradékanyag egyáltalán nem kötött meg fenolt a kísérletek során. Az egyes adszorbensek adszorpció kapacitásait leginkább azok fajlagos felülete határozza meg. Az adszorbensek karbontartalma is nagy mértékben összefügg azok fenolmegkötő-képességével. Egy esetben, a PS-t vizsgálva volt megfigyelhető, hogy nagy karbontartalma ellenére is csekély adszorpció kapacitással rendelkezett. Ennek fő oka, hogy a többi adszorbenshez képest kis fajlagos felülettel rendelkezik.

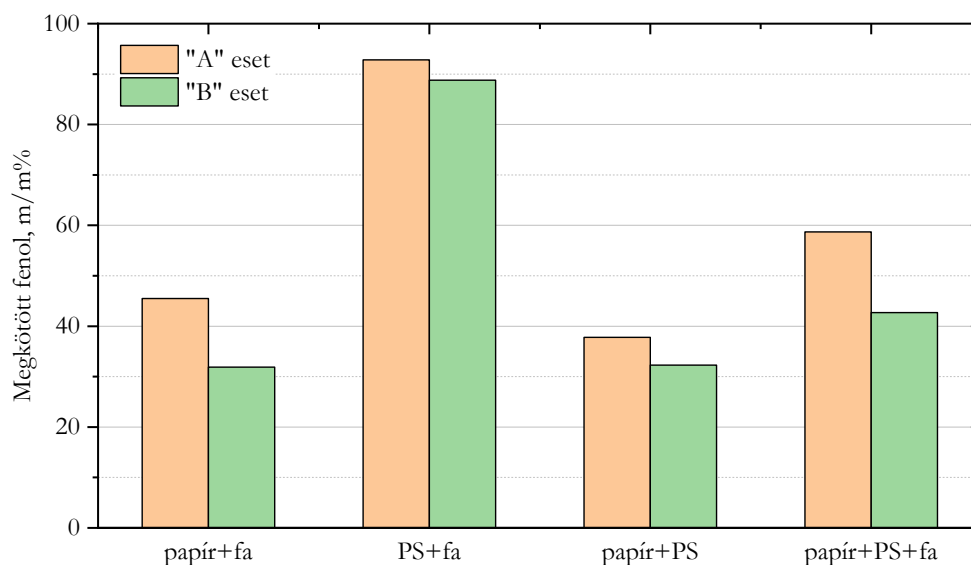




42. ábra: A fenolmegkötő-képesség, karbontartalom és fajlagos felület alakulása a különböző aktív szeneknél

A papír, fa és PS keverékekből előállított adszorbensekkel is végeztem adszorpciós kísérleteket (43. ábra). Annak érdekében, hogy feltárjam az egyes komponensek RDF-ben való jelenlétének hatását az RDF-ből előállított adszorbens fenolmegkötő-képességére és a potenciális interakciókat a komponensek között, két esetet vizsgáltam minden keverékre:

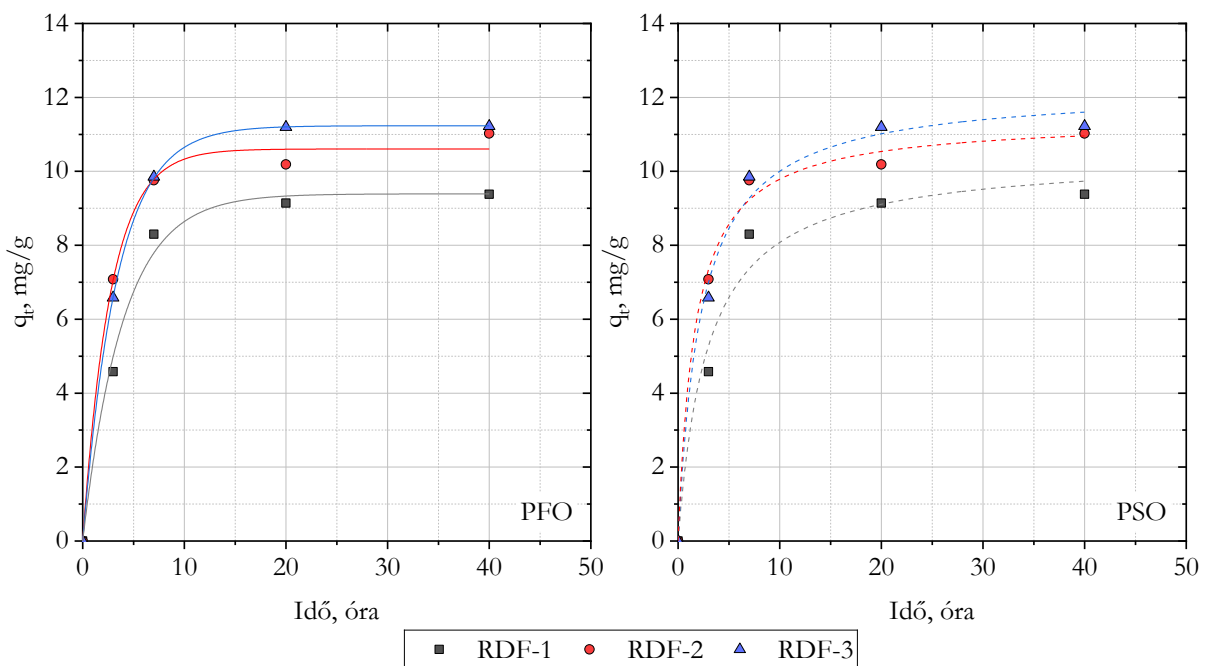
- „A” esetben a komponensek pirolízisét külön-külön végeztem el, majd az adszorpciós kísérleteket megelőzően kevertem össze a kokszoikat. A keverési arányt az egyes komponensekkel végzett pirolízis és elgázosítási kísérletek eredményeire alapoztam. Ez az arány megegyezik azzal, amit a becslések számításakor is alkalmaztam.
- „B” esetben az egyes komponensek pirolízisét együtt végeztem el.



43. ábra: A papír, fa és PS keverékekből előállított aktív szenek fenolmegkötő-képessége

A keverékek fajlagos felületének és az elgázosítást követően visszamaradt koks mennyiségének vizsgálata során arra a megfigyelésre jutottam, hogy az egykomponensű kokszokkal végzett elgázosítási kísérletek eredményein alapuló becslésekhez képest a mérési eredmények becsült értékektől való relatív eltérése jelentősen nagyobb a papírt tartalmazó keverékekénél. Az elgázosítást követően visszamaradt koks tekintetében a papírmentes keverék becsült értékétől való relatív eltérése +2,8%, míg a papírt tartalmazó keverékek esetén +7,1 és +15,9% közé esik. A fajlagos felület értékeit vizsgálva a relatív eltérés -10,3% a papírmentes keverékekre és -34,9-től -41,6-ig terjedt a papírt tartalmazó keverékekénél. Ezáltal a papírt tartalmazó keverékek várhatóan kisebb fajlagos felülete eredményeként az együtt pirolizált kokszok fenolmegkötő képessége is kisebb volt az „A” esethez képest.

Az RDF keverékek mérési pontjait és a rájuk illesztett pseudo-elsőrendű és -másodrendű kinetikai modelleket a 44. ábra tartalmazza, a kinetikai modellek fő paramétereit pedig a 17. táblázat foglalja össze.



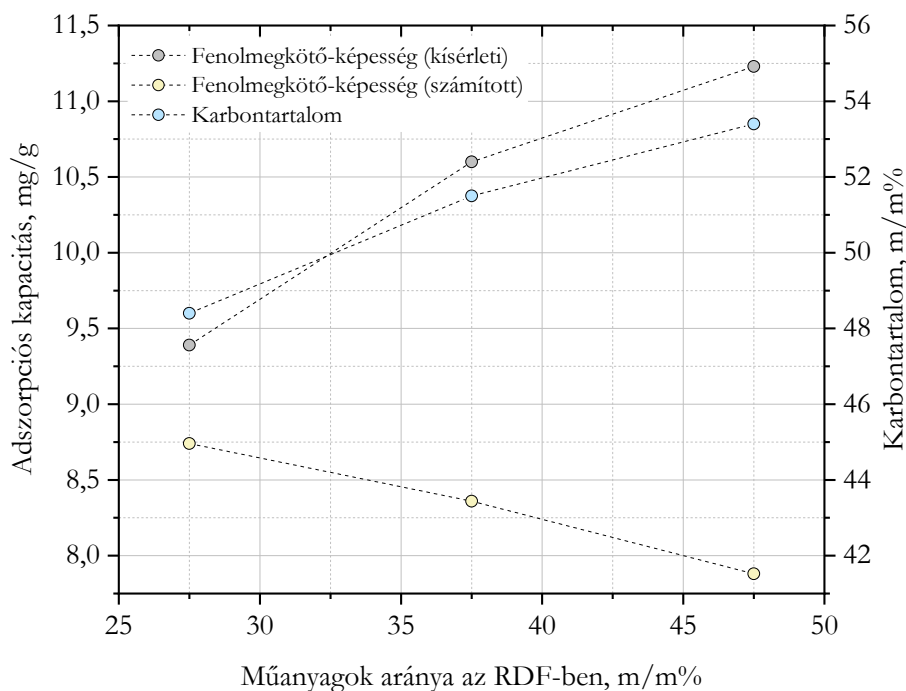
44. ábra: A fenoladszorpció időfüggésének vizsgálata az RDF keverékekből előállított aktív szenek esetén

Az RDF keverékek kokszainak esetében a determinációs együtthatók alapján a pseudo-elsőrendű modell illeszkedik pontosabban ( $R^2 > 0,99$ ). Az egyensúlyi adszorpció kapacitás kis mértékben nő (9,4 mg/g-ról 11,2 mg/g-ra) az RDF műanyagtartalmának növekedésével.

17. táblázat: Az RDF keverékekből előállított aktív szenek mérési pontjaira illesztett kinetikai modellek paraméterei

	Pseudo-elsőrendű modell			Pseudo-másodrendű modell		
	$q_e$ <i>mg/g</i>	$k_1$ <i>1/min</i>	$R^2$	$q_e$ <i>mg/g</i>	$k_2$ <i>mg/(g·min)</i>	$R^2$
<b>RDF-1</b>	9,39 ± 0,28	0,25 ± 0,03	0,9903	10,45 ± 0,76	0,03 ± 0,01	0,9689
<b>RDF-2</b>	10,60 ± 0,23	0,37 ± 0,03	0,9943	11,42 ± 0,38	0,05 ± 0,01	0,9920
<b>RDF-3</b>	11,23 ± 0,02	0,30 ± 0,00	0,9999	12,25 ± 0,48	0,04 ± 0,01	0,9897

Az egyensúlyi adszorpciós kapacitások változása a becsléshez képest ellentétes tendenciát követ (45. ábra). Az RDF keverékekben azoknak a komponenseknek az arányát növeltem meg, amelyek külön-külön kisebb fajlagos felületű és ezáltal kisebb fenolmegkötő-képességgel rendelkező adszorbensek előállítását eredményezték. Ez alapján a keverékek fenolmegkötő-képességének csökkenése volt várható. Ugyanakkor ahogyan a fajlagos felület, úgy az adszorpciós kapacitás sem a becsléseknek megfelelően alakult. Ennek egyik oka lehet az RDF-ben lévő műanyagok mennyiségének növekedése által előidézett növekedés az adszorbensek karbontartalmában.

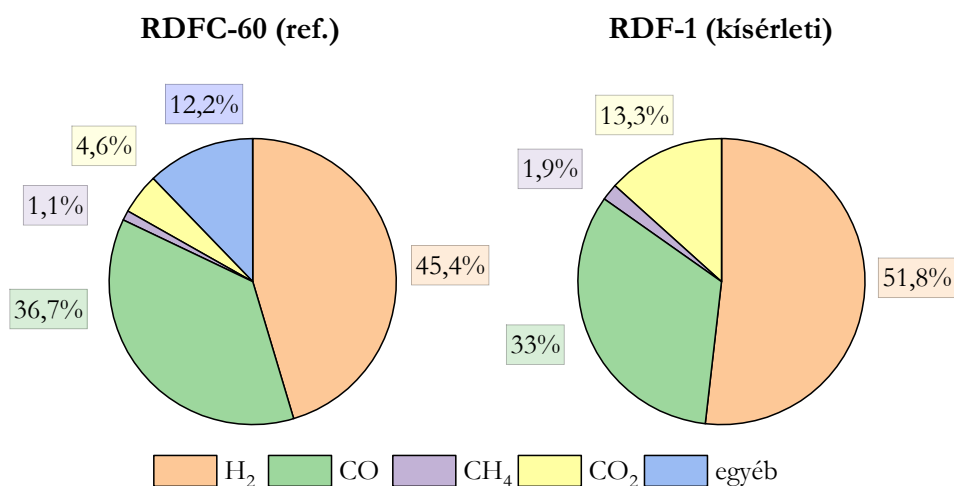


45. ábra: A kísérleti RDF-ekből előállított aktív szenek becsült és valós fenolmegkötő-képessége és karbontartalma

### 4.3. KÍSÉRLETI ÉS REFERENCIA RDF ÖSSZEHAJONLÍTÁSA

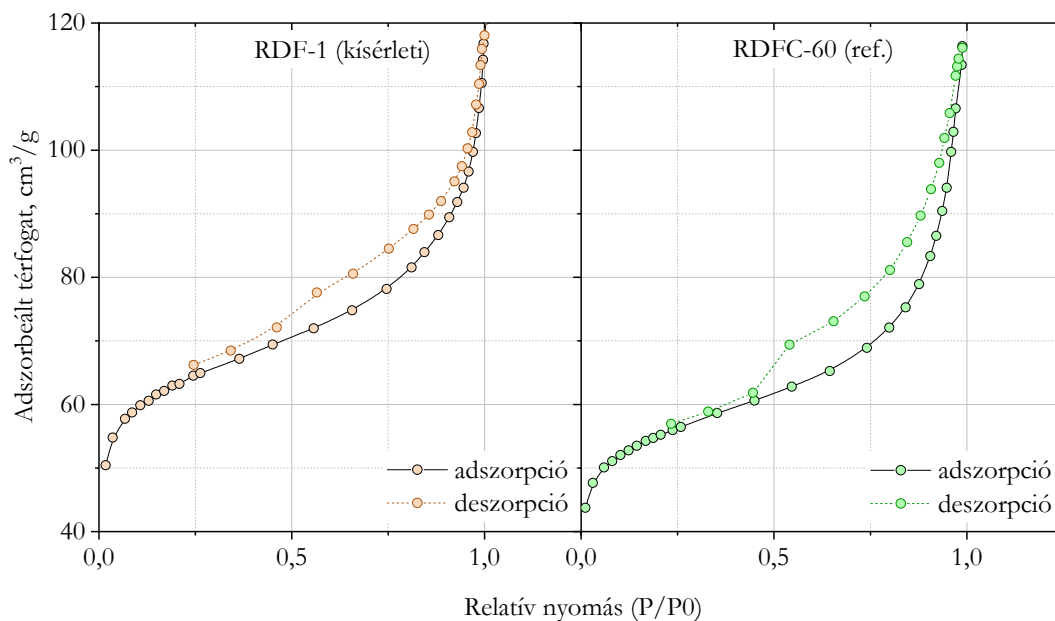
A referencia RDF-kocsz elgázosítása során a kocsznak átlagosan 69,0 m/m%-a maradt vissza elgázosítást követően és ~575,0 cm<sup>3</sup>/g szintézisgáz előállítására volt alkalmazható. Az RDF-1 jelű mintával végzett elgázosítási kísérletek során közel ugyanolyan mértékű volt a kocsz konverziója,

annak 68,6 m/m%-a maradt vissza átlagosan és ~696, 0 cm<sup>3</sup>/g szintézigáz képződött. A szintézigázok összetételét a 46. ábra mutatja be. Mindkét esetben 15 g pirolízis kokszt elgázosítása valósult meg 1 órán át 900 °C-on 5 cm<sup>3</sup>/óra vízgőzadagolással. A H<sub>2</sub> (48,6±3,2 V/V%) és CO (34,9±1,9 V/V%) tartalmukat tekintve hasonló összetételű gázok képződtek, nagyobb eltérés a CO és az egyéb gázkomponensek esetén volt megfigyelhető.



46. ábra: Referencia és kísérleti RDF-kokszból előállított szintézigázok összetétele

A referencia és a kísérleti RDF-kokszból előállított aktív szén adszorpciós-deszorpciós izotermái is sok hasonlóságot mutatnak (47. ábra).



47. ábra: A referencia és kísérleti RDF-kokszból előállított aktív szén adszorpciós és deszorpciós izotermái

Az adszorpciós izotermák alakja a papírhoz hasonlóan, a IUPAC féle osztályozás II. csoportjához áll legközelebb. Valamint a nyílt hiszterézishurok is közös vonása a két izoterma-párnak. A BET modell alapján meghatározott fajlagos felület a referencia RDF-kokszból előállított aktív szén esetén 184,7 m<sup>2</sup>/g, a kísérleti RDF esetén 197,4 m<sup>2</sup>/g volt.

A 20 mg/L kiindulási fenolkoncentrációval rendelkező oldatokban vizsgálva azt tapasztaltam, hogy a referencia RDF-kokszból előállított aktív szén adszorpciós kapacitása (11,6 mg/g) meghaladja a kísérleti RDF-alapú adszorbens esetén mért értéket (9,4 mg/g) annak ellenére, hogy sokkal nagyobb hamutartalommal és kisebb karbontartalommal rendelkezik, mint az RDF-1 (18. táblázat).

18. táblázat: Referencia és kísérleti RDF-kokszokból előállított aktív szenek összetétele és adszorpciós kapacitása

<b>Minta</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>	<b>O</b>	<b>Hamu</b>	<b>q<sub>c</sub>*</b>
<b>Mért.e.</b>	<i>m/m%</i>	<i>m/m%</i>	<i>m/m%</i>	<i>m/m%</i>	<i>m/m%</i>	<i>m/m%</i>	<i>mg/g</i>
<b>RDFC-60</b>	<b>28,4</b>	0,3	0,3	0,3	-	70,8	11,6
<b>RDF-1</b>	<b>48,4</b>	1,1	-	-	-	50,5	9,4

*\*20 mg/L kiindulási fenolkoncentráció mellett*

Bár a kísérleti RDF-fel végzett kísérletek során erős összefüggés mutatkozott a karbontartalom és a fenolmegkötő-képesség között, a nagy hamutartalom nem szükségszerűen vezet az adszorpciós kapacitás csökkenéséhez, ez végsősoron a hamu összetételétől és felületi tulajdonságaitól is függ.

## 5. ÖSSZEFOGLALÁS

---

Disszertációm központi témája az RDF-alapú pirolízis kokszok elgázosítás útján történő komplex hasznosításának vizsgálata volt. Célul tűztem ki egy olyan eljárás kidolgozását, amely illeszkedik a körforgásos gazdaság koncepciójába azáltal, hogy az RDF termokémiai átalakítása során keletkező anyagok mindegyikére kínál hasznosítási módot. Kísérleti munkámat egy kísérleti pirolízis üzemből származó pirolízis koksz vizsgálatával kezdtem. A kísérleti technológia célja az RDF átalakítása volt pirolízis gázzá, ugyanakkor az RDF tömegére vonatkoztatott megközelítőleg 31 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>% pirolízis koksz hasznosítása sem volt megoldott és a nedves gáztisztítás során is keletkezett jelentős mennyiségű szennyvíz. Ezek a problémák adták az ötletet: mi lenne, ha a pirolízis kokszot a technológiai szennyvíz tisztítására használnák fel? A kísérletsorozataim megtervezése során ezt az irányvonalat követve arra kerestem a választ, hogy **az RDF-ből előállítható-e aktív szén?** Amennyiben igen, **milyen fenolmegkötő-képességgel rendelkezik?** Adszorptívumként azért választottam a fenolt, mert a szintézisgázok tisztítása során keletkező szennyvíz fő komponensei jellemzően különböző fenolvegyületek.

A pirolízis üzemből származó RDF-alapú pirolízis kokszsal végzett kísérletsorozat során az elgázosítás időtartamának és a vízadagolásnak a hatását vizsgáltam a képződő szintézisgáz mennyiségére és összetételére, valamint a visszamaradt koksz adszorbensként történő alkalmazhatóságára. Az eredmények alapján arra a megállapításra jutottam, hogy a Nyugat-Magyarországon gyűjtött települési hulladékból előállított PVC- és PET-mentes **RDF 700 °C-on történő pirolíziséből származó koksz aktiválás nélkül is alkalmas fenol megkötésére.** Továbbá, hogy az RDF-alapú pirolízis koksz **elgázosítása során 900 °C-ot és 5 cm<sup>3</sup>/óra vízadagolást alkalmazva az optimális időtartam 60±5 perc,** mert így érhető el a maximális fajlagos felület és ezáltal fenolmegkötő-képesség.

Később külön-külön is megvizsgáltam az RDF-ben leggyakrabban előforduló anyagokat (PP, PS, HDPE, papír, karton, pamut, fa), valamint ezek különböző arányú keverékeit. A különböző alapanyagok felhasználásával az aktív szén előállítás az alábbiak szerint valósult meg:

1. Pirolízis 520 °C-on egy üstreaktorban.
2. Aktiválás vízgőzzel 900 °C-on, 15 g kokszhoz 1 órán át 5 cm<sup>3</sup>/óra vízadagolást alkalmazva.

A különböző keverékek pirolízise során a PS biomasszákkal együtt pirolizálva másodlagos kokszképződést eredményezett, ami a visszamaradt koksz megnövekedett mennyiségében nyilvánult meg. A kísérleti RDF keverékek pirolízise során az alapanyagban lévő cellulóztartalmú komponensek arányának növekedése elősegítette az oxigéntartalmú komponensek, beleértve a CO<sub>2</sub>

megjelenését a pirolízisgázban, ami a gáz fűtőértékének csökkenéséhez vezet. Ezzel szemben a műanyagok pirolízise során szénhidrogénekben gazdag gáz keletkezett, ezáltal az RDF-ben lévő műanyagok mennyiségének növekedése alapvetően a termék-gáz fűtőértékének növekedését eredményezte.

Az egyes komponensekből előállítható aktív szenek sorrendje adszorpciós kapacitás szempontjából a következőképpen alakult: PP<PS<papír<karton<pamut<fa. Ezt a sorrendet legfőképpen az aktív szenek fajlagos felülete határozta meg. **A papír jelenléte a különböző keverékekben gátolta az elgázosítási reakciók végbemenetelét**, amit a becsléseket meghaladó visszamaradt kokszmennyiség és csökkent fajlagos felület támaszt alá. Elgázosítás során az RDF keverék kezdeti műanyagtartalmának növekedésével a szintézisgáz-termelés fokozatosan csökkent. A szintézisgáz szempontjából az RDF összetételének jelentősebb hatása volt a kokszból előállítható gáz mennyiségére, mint annak összetételére. A kísérleti RDF keverékben **a műanyagok (PP, PS és HDPE) arányát 27,5 m/m%-ról 47,5 m/m%-ra növelve az RDF-ből előállított aktív szén fenolmegkötő-kapacitása 9,4 mg/g-ról 11,2 mg/g-ra növekedett.**

## ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

---

1. Adszorpciós kísérleteim alapján megállapítottam, hogy a nyugat-magyarországi régióra jellemző összetételű települési hulladékból előállított PVC- és PET-mentes RDF 700 °C-on történő pirolíziséből származó kokszt aktiválás nélkül is alkalmas fenol megkötésére. Az adszorpciós egyensúlyi állapot eléréséhez szükséges idő szobahőmérsékleten 2 mg/dm<sup>3</sup> kiindulási koncentrációjú fenololdatban 1 mg/mL adszorbens-oldat arányt alkalmazva megközelítőleg 64 óra.
2. A 900 °C-on elvégzett elgázosítási kísérleteim során megállapítottam, hogy a nyugat-magyarországi régióra jellemző összetételű települési hulladékból előállított PVC- és PET-mentes RDF pirolízisével előállított kokszt vízgőzzel történő fizikai aktiválása során a fenolmegkötő-képesség szempontjából optimális időtartam  $60 \pm 5$  perc. A lézeres szemcseméret elemzés és a gázadszorpciós vizsgálatok eredményei alapján a vízgőz hozzájárul az új pórusok kialakításához és ezáltal a fajlagos felület növekedéséhez. Hosszabb kezelési idő esetén azonban az átlagos pórusátmérő és szemcseméret növekedése alapján a meglévő pórusok kiszélesedése és akár összenyílása, valamint a finomabb szemcsék agglomerizációja a fajlagos felület csökkenését eredményezi, ami az adszorpciós kapacitást negatívan befolyásolja.
3. A kísérleti RDF keverékben a PP, PS és HDPE arányát 27,5 m/m%-ról 37,5 m/m%-ra, valamint 47,5 m/m%-ra megnövelve az RDF keverékből előállított aktív szenek esetén a fenolmegkötés hatékonysága 20 mg/L kiindulási fenolkoncentrációjú oldatban 1 mg/mL adszorbens-oldat arány mellett 47,0 %-ról rendre 53,0 %-ra és 56,2 %-ra növekedett. Ez alapján megállapítható, hogy 27,5 m/m%-tól 47,5 m/m%-ig terjedő tartományban a PP, PS, valamint HDPE arányának  $\pm 10$  m/m%-os változása a kísérleti RDF keverékben  $\pm 4,6$ %-os adszorpciós kapacitás változást eredményez.
4. Papír, PS és fa alapú keverékekkel 900 °C-on 3:1 kokszt-vízgőz arány mellett 1 órán keresztül zajló szakaszos elgázosítási kísérleteim során megállapítottam, hogy a papír jelenléte korlátozza az elgázosítási reakciók végbemenetelét, ami csökkent fajlagos felületet és adszorpciós kapacitást eredményez.



## EREDMÉNYEK HASZNOSULÁSA

---

Szakirodalomkutatásom során egyetlen olyan tanulmánnyal találkoztam, amely RDF-ből előállított aktív szén fenolmegkötő-képességét vizsgálta. Ebben a 2004-ben megjelent tanulmányban Japánban előállított RDF-et vizsgálták, ami főként papírt, kerti hulladékot, műanyagokat és nyomokban fémeket tartalmazott. Az RDF összetételét nagymértékben meghatározza az előállítás módja és a felhasznált alapanyag. Az alapanyag jellemzően települési hulladék, ugyanakkor a TSZH összetétele is változó éghajlattól és életszínvonalától függően. Ezek alapján a tanulmányban vizsgált RDF összetétele jelentősen eltérhet az Európában előállított RDF-ektől. Emellett a modell keverékekkel végzett kísérletek elvégzését is fontosnak tartottam, hiszen ezáltal biztosítható a kísérletek reprodukálhatósága és lehetőséget biztosított arra, hogy megvizsgáljam, milyen hatást gyakorol az RDF összetételének változása az RDF-ből előállított aktív szén adszorpció tulajdonságaira.

## SUMMARY

---

During my PhD research, I was focusing on the investigation of the complex utilization of RDF-based pyrolysis char via gasification. My aim was to develop a process that fits the concept of circular economy by providing a way of utilization for all the materials generated during the thermochemical conversion of RDF. I started my experimental work by examining a pyrolysis char from a pyrolysis pilot plant. This pilot plant was designed to convert RDF to pyrolysis gas, however, the utilization of the approximately 31 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>% pyrolysis char (by weight of RDF) was not solved, and the wet gas cleaning process generated significant amounts of wastewater. These issues gave rise to the idea: what if pyrolysis char could be used to clean process wastewater? Based on this idea along my series of experiments I was looking for the answer to the question: **is it possible to produce activated carbon from RDF? If so, what is its adsorption capacity towards phenol?** Phenol was chosen as adsorbate, because the main components of the effluent from the purification of synthesis gases are typically different phenolic compounds.

In a series of experiments with real RDF-based pyrolysis char, I investigated the effects of gasification time and distilled water volume flow on the specific gas production, the composition of the synthesis gas and the adsorption properties of the residual char. Based on the results, I concluded that the char from the pyrolysis at 700 °C of PVC- and **PET-free RDF produced from municipal waste collected in West-Hungary is suitable for phenol removal**, even without activation. During physical activation **the optimal duration for the steam gasification of RDF-based pyrolysis char at 900 °C and 5 cm<sup>3</sup>/h water volume flow is 60±5 min**, because this provides the maximum specific surface area and phenol uptake capacity.

Then, I also examined separately the most common materials in RDF (PP, PS, HDPE, paper, cardboard, cotton, wood) and their mixtures in different proportions. The production of activated carbon using the different feedstocks was carried out as follows:

1. Pyrolysis at 520 °C.
2. Physical activation with steam at 900 °C with 5 cm<sup>3</sup>/h H<sub>2</sub>O and 15 g char for 1 hour.

Pyrolysis of the different mixtures resulted in secondary char formation when PS and cellulosic materials were co-pyrolyzed, which was revealed by an increased amount of residual char. During pyrolysis of the model RDF blends, an increase in the proportion of cellulosic components in the feedstock promoted the release of oxygen-containing components – including CO<sub>2</sub> – in the pyrolysis gas, leading to a decrease in the calorific value of the gas. While, the pyrolysis of plastics

produced a hydrocarbon-rich gas, so the increase in the amount of plastics in the RDF essentially resulted in an increase in the calorific value of the product gas.

The order of the active carbons based on their uptake capacity was: PP<PS<paper<cardboard <cotton<wood. This order was mainly determined by the specific surface area of the active carbons. **The presence of paper in the different mixtures inhibited the gasification reactions**, as confirmed by the higher than estimated amount of residual char and reduced specific surface area. During gasification, the synthesis gas production gradually decreased as the initial plastic content of the RDF mixture increased. In terms of synthesis gas, the composition of the RDF had a more significant effect on the amount of gas than its composition. **By increasing the proportion of plastics (PP, PS and HDPE) in the model RDF blend from 27.5 to 47.5 wt%, the phenol uptake capacity of the activated carbon produced from RDF increased from 9.4 to 11.2 mg/g.**

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

---

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik munkámat segítették. Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Kállay András Arnoldnak a tanulmányaim során nyújtott szakmai segítségét. Kiemelt köszönettel tartozom Dr. Nagy Gábor önzetlen segítségéért és szakmai irányításáért. Köszönöm Prof. Dr. Palotás Árpád Bencének, hogy elindított ezen az úton és átsegített tanulmányaim legmélyebb pontjain. Hálával tartozom Dr. Kovács Helgának, akinek a szakmai tanácsai és emberi hozzáállása szintén hozzásegítettek ennek a disszertációnak a megírásához. Köszönettel tartozom az Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézet minden munkatársának, akikhez kivétel nélkül fordulhattam tanácsokért és akik olyan légkört teremtettek, ami meghozta a kedvem a kutatói pályához. Köszönöm Ferenczi Tibornak, Koós Tamás Lászlónak, Kovács Árpádnak, Sikora Emőkének és Tóth Csenge Emesének a kutatásomhoz kapcsolódó mérések során nyújtott segítségüket és tanácsaikat.

## PUBLIKÁCIÓS TEVÉKENYSÉG

---

### Nemzetközi rangos folyóiratcikkek

- 1) **Emese Sebe**, Gábor Nagy, András Arnold Kállay: Steam gasification of char derived from refuse-derived fuel pyrolysis: adsorption behaviour in phenol solutions, *Environmental Technology* [2023], <https://doi.org/10.1080/09593330.2023.2283794>
- 2) Mai Duc Thuan, Tamás Koós, **Emese Sebe**, Zoltán Siménfalvi, András Arnold Kállay: Efficiency Enhancement of the Single Line Multi-Stage Gasification of Hungarian Low-Rank Coal: Effects of Gasification Temperature and Steam/Carbon (S/C) Ratio, *Energies*, Vol. 16. [2023] <https://doi.org/10.3390/en16114427>

### Folyóiratcikkek

- 1) **Sebe Emese**, Nagy Gábor, Kállay András Arnold: RDF pirolíziséből származó koks és barnaszén elgázosításának vizsgálata laboratóriumi körülmények között, *International Journal of Engineering and Management Sciences/Műszaki és Menedzsment Tudományi Közlemények* [2019], DOI: 10.21791/IJEMS.2019.4.21.
- 2) Mentés Dóra, **Sebe Emese**, Kállay András Arnold, Póliska, Csaba: The firing properties of the biofraction and RDF pellets, *Materials Science and Engineering: A Publication of University of Miskolc*, Vol. 44., No. 2. [2019], DOI: 10.32974.mse.2019.007
- 3) **Sebe Emese**, Nagy Gábor, Kállay András Arnold: Co-Gasification of Refuse Derived Fuel Char with Hungarian Brown Coal, *Materials Science and Engineering: A Publication of University of Miskolc*, Vol. 45., No. 1. [2020], DOI: 10.32974.mse.2020.026
- 4) Mai Duc Thuan, **Sebe Emese**, Kállay András Arnold: The single-stage steam gasification of magnetite heavy suspension separated coal samples from hungarian brown coal, *Építőanyag: Journal of Silicate Based and Composite Materials*, Vol. 74., No. 4., [2022], <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2022.23>
- 5) **Sebe Emese**, Kállay András Arnold: Magyarországon előállított RDF frakcióinak termoanalitikai vizsgálata, *Doktorandusz Almanach*, Vol. 1., [2022]
- 6) Kurovics Emese, Ibrahim Jamal-Eldin, F. M. Tihtih Mohammed, **Sebe Emese**: Phase composition and microstructure of ceramics made from kaolin mineral, alumina, and corn starch, *Építőanyag: Journal of Silicate Based and Composite Materials*, Vol. 74., No. 6., [2022], <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2022.34>
- 7) **Sebe Emese**, Kállay András Arnold: Kommunális hulladék alapú alternatív tüzelőanyag termikus hasznosításának lehetőségei, *Doktorandusz Almanach*, Vol. 1., [2023]

- 8) **Sebe Emese**, Nagy Gábor, Kállay András Arnold: Development of lab-scale gasification systems for different possible applications, *Analecta Technica Szegedinensia*, Vol. 17., No. 4. [2023], <https://doi.org/10.14232/analecta.2023.4.25-33>
- 9) **Sebe Emese**, Kállay András Arnold: Synthesis gas production by the co-gasification of RDF-based pyrolysis char and tar, *Multidiszciplináris Tudományok: A Miskolci Egyetem Közleménye*, Vol. 13., No. 1. [2023], <https://doi.org/10.35925/j.multi.2023.1.19>
- 10) **Sebe Emese**, Kállay András Arnold: Aramid fiber recovery from waste composite by pyrolysis, *Multidiszciplináris Tudományok: A Miskolci Egyetem Közleménye*, Vol. 13., No. 2. [2023], <https://doi.org/10.35925/j.multi.2023.2.6>

#### Nemzetközi konferenciakiadványban publikált cikkek

- 1) **Emese Sebe**, Gábor Nagy, András Arnold Kállay: Laboratory Scale Pyrolysis of Organic Fraction and RDF from Municipal Solid Waste, *9th European Combustion Meeting*, Lisszabon, Portugália, 2019.04.14-17.

#### Nemzetközi konferencia előadások

- 1) **Emese Sebe**, Gábor Nagy, András Arnold Kállay: Laboratory Scale Pyrolysis of Organic Fraction and RDF from Municipal Solid Waste, *9th European Combustion Meeting*, Lisszabon, Portugália, 2019.04.14-17. (poszter)
- 2) **Emese Sebe**, Csenge Emese Tóth, András Arnold Kállay: Thermogravimetric Analysis of Hungarian Refuse Derived Fuel Under Inert Atmosphere, *11th European Combustion Meeting*, Rouen, Franciaország, 2023.04.26-28. (poszter)
- 3) **Emese Sebe**, John Kwame Bediako, Youssef El Ouardi: Activated carbon preparation from refuse-derived fuel via pyrolysis and steam gasification for phenol removal, *18th European Symposium on Comminution & Classification*, Miskolc, 2024.06.24-26. (poszter)
- 4) John Kwame Bediako, **Emese Sebe**, Brighton Emmanuel Maburutse, Eveliina Repo: Adsorptive treatment of potential mine tailings using bio-derived activated carbons, *18th European Symposium on Comminution & Classification*, Miskolc, 2024.06.24-26. (poszter)

#### Egyéb konferencia előadások

- 1) **Sebe Emese**, Nagy Gábor, Kállay András Arnold: Laboratóriumi elgázosító rendszer fejlesztése, *Környezetmérnöki Konferencia és Szakmai Nap*, Debrecen, 2019. november 7-8. (poszter)

- 2) **Sebe Emese**, Nagy Gábor, Kállay András Arnold: RDF pirolíziséből származó koksz és barnaszén elgázosításának vizsgálata laboratóriumi körülmények között, *Környezetmérnöki Konferencia és Szakmai Nap*, Debrecen, 2019. november 7-8. (szóbeli előadás)
- 3) **Sebe Emese**, Kállay András Arnold: Laboratory-scale steam gasification of char and oil obtained from RDF pyrolysis, *9th Interdisciplinary Doctoral Conference*, Pécsi Tudományegyetem, 2020.11.27. (online poszter)
- 4) Nagy Gábor, **Sebe Emese**, Dobó Zsolt, Kállay András Arnold: Gyors és rugalmas gázmintavételi és -elemzési módszer fejlesztése pirolizáló és elgázosító rendszerekhez, *METT25 - a Magyar Elválasztástudományi Társaság jubileumi konferenciája*, Egerszalók, 2021. október 18-20. (poszter)
- 5) **Sebe Emese**, Kállay András Arnold: Experimental Investigation of Syngas Production from Steam Gasification of Refuse Derived Fuel Char, *10th Interdisciplinary Doctoral Conference*, Pécs, 2021.11.12-13. (poszter)
- 6) **Sebe Emese**, Kállay András Arnold: Experimental Investigation of Syngas Production from Steam Gasification of Refuse Derived Fuel, *ICOSTEE 2022 - International Conference on Science, Technology, Engineering and Economy*, Szeged, 2022.03.24. (poszter)

## FELHASZNÁLT IRODALOM

---

- [1] H. Zhou, S. Sun, Y. Xu, Y. Zhang, S. Yi, C. Wu, Upcycling municipal solid waste to sustainable hydrogen via two-stage gasification-reforming, *Journal of Energy Chemistry* (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.05.018>.
- [2] Központi Statisztikai Hivatal, Az egyes hulladékfajták mennyisége a kezelés módja szerint, (n.d.). [https://www.ksh.hu/stadat\\_files/kor/hu/kor0029.html](https://www.ksh.hu/stadat_files/kor/hu/kor0029.html) (accessed February 25, 2023).
- [3] Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives, 2008. <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj/eng> (accessed February 25, 2023).
- [4] I. Barótfi, *Környezettechnika*, Mezőgazda Kiadó, Budapest, 2000.
- [5] N. Elekházy, *Települési hulladékkezelés Magyarországon*, Képviselői Információs Szolgálat, 2023. [https://www.parlament.hu/documents/10181/64399821/Infojegyzet\\_2023\\_17\\_telepulesi\\_hulladekkezeles.pdf/cc8cd12e-6c2e-57c8-6dc4-71c601fefe81?t=1684418475977](https://www.parlament.hu/documents/10181/64399821/Infojegyzet_2023_17_telepulesi_hulladekkezeles.pdf/cc8cd12e-6c2e-57c8-6dc4-71c601fefe81?t=1684418475977).
- [6] U.S. Municipal Solid Waste - factsheets, (n.d.). <https://css.umich.edu/publications/factsheets/material-resources/municipal-solid-waste-factsheet>.
- [7] Methane emissions - European Commission, (n.d.). [https://energy.ec.europa.eu/topics/oil-gas-and-coal/methane-emissions\\_en](https://energy.ec.europa.eu/topics/oil-gas-and-coal/methane-emissions_en) (accessed February 7, 2024).
- [8] U. Lee, J. Han, M. Wang, Evaluation of landfill gas emissions from municipal solid waste landfills for the life-cycle analysis of waste-to-energy pathways, *Journal of Cleaner Production* 166 (2017) 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.016>.
- [9] S. Mohammed, A.R. Gill, K. Alsafadi, O. Hijazi, K.K. Yadav, M.A. Hasan, A.H. Khan, S. Islam, M.M.S. Cabral-Pinto, E. Harsanyi, An overview of greenhouse gases emissions in Hungary, *Journal of Cleaner Production* 314 (2021) 127865. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127865>.
- [10] European Investment Bank., *Managing refuse-derived and solid recovered fuels: best practice options for EU countries.*, Publications Office, LU, 2024. <https://data.europa.eu/doi/10.2867/056652> (accessed April 22, 2024).
- [11] C. Montejo, D. Tonini, M. del C. Márquez, T.F. Astrup, Mechanical-biological treatment: performance and potentials. An LCA of 8 MBT plants including waste characterization, *J Environ Manage* 128 (2013) 661–673. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.05.063>.



- [12] Bokányi L., Csőke B., Gombkötő I., Nagy S., Pintér-Móricz Á., „Hulladékból Energia” Kutatások a ME Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetében, *International Journal of Engineering and Management Sciences* 3 (2018) 49–57. <https://doi.org/10.21791/IJEMS.2018.1.7>.
- [13] Országos Hulladékgazdálkodási Terv (2021-2027), (n.d.).
- [14] C.P. Nobre, Thermochemical upgrading of Refuse Derived Fuel, PhD, Universidade NOVA de Lisboa, 2019.
- [15] E. Iacovidou, J. Hahladakis, I. Deans, C. Velis, P. Purnell, Technical properties of biomass and solid recovered fuel (SRF) co-fired with coal: Impact on multi-dimensional resource recovery value, *Waste Management* 73 (2018) 535–545. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.001>.
- [16] S. Kerdsuwan, P. Meenaroach, T. Chalermcharoenrat, The Novel Design and Manufacturing Technology of Densified RDF from Reclaimed Landfill without a Mixing Binding Agent Using a Hydraulic Hot Pressing Machine, *MATEC Web of Conferences* 70 (2016) 11003. <https://doi.org/10.1051/matecconf/20167011003>.
- [17] Y. Li, H. Wang, J. Zhang, J. Wang, R. Zhang, Research on Dioxins Suppression Mechanisms During MSW Co-Processing in Cement Kilns, *Procedia Environmental Sciences* 16 (2012) 633–640. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.087>.
- [18] N. Chatziaras, C. Psomopoulos, N. Themelis, Use of waste derived fuels in cement industry. A review, *Management of Environmental Quality: An International Journal* 27 (2016) null. <https://doi.org/10.1108/MEQ-01-2015-0012>.
- [19] B. Reza, A. Soltani, R. Ruparathna, R. Sadiq, K. Hewage, Environmental and economic aspects of production and utilization of RDF as alternative fuel in cement plants: A case study of Metro Vancouver Waste Management, *Resources, Conservation and Recycling* 81 (2013) 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.10.009>.
- [20] M. Kara, Environmental and economic advantages associated with the use of RDF in cement kilns, *Resources, Conservation and Recycling* 68 (2012) 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.06.011>.
- [21] J. Nithikul, Potential of refuse derived fuel production from Bangkok municipal solid waste, (2007).
- [22] Z. Orosz, Matra Power Plant: Possible pathways for low-carbon energy generation, (n.d.).
- [23] A. Białowiec, J. Pulka, P. Stępień, P. Manczarski, J. Gołaszewski, The RDF/SRF torrefaction: An effect of temperature on characterization of the product – Carbonized

- Refuse Derived Fuel, Waste Management 70 (2017) 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.020>.
- [24] W.-C. Kuo, J. Lasek, K. Slowik, K. Glód, B. Jagustyn, Y.-H. Li, A. Cygan, Low-temperature pre-treatment of municipal solid waste for efficient application in combustion systems, Energy Conversion and Management 196 (2019) 525–535. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.06.007>.
- [25] M. Edo, N. Skoglund, Q. Gao, P.-E. Persson, S. Jansson, Fate of metals and emissions of organic pollutants from torrefaction of waste wood, MSW, and RDF, Waste Management 68 (2017) 646–652. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.017>.
- [26] S. Sandeep, Techno-Economic Evaluation of Refuse Derived Fuel Torrefaction, (2021). <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3Ad3c1112a-a8a8-4b6d-824f-b7ab382be9f1> (accessed February 8, 2024).
- [27] P.J. Reddy, Energy Recovery from Municipal Solid Waste by Thermal Conversion Technologies, 0 ed., CRC Press, 2016. <https://doi.org/10.1201/b21307>.
- [28] D. Chen, L. Yin, H. Wang, P. He, Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review, Waste Management 34 (2014) 2466–2486. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.004>.
- [29] U.B.R. Ragula, S. Devanathan, S. Subramanian, U.B.R. Ragula, S. Devanathan, S. Subramanian, Modeling and Optimization of Product Profiles in Biomass Pyrolysis, in: Recent Advances in Pyrolysis, IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.85581>.
- [30] C. Ryu, V.N. Sharifi, J. Swithenbank, Waste pyrolysis and generation of storable char, International Journal of Energy Research 31 (2007) 177–191. <https://doi.org/10.1002/er.1241>.
- [31] H. Haykiri-Acma, S. Yaman, S. Kucukbayrak, Gasification of biomass chars in steam–nitrogen mixture, Energy Conversion and Management 47 (2006) 1004–1013. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.06.003>.
- [32] J.-S. Lu, Y. Chang, C.-S. Poon, D.-J. Lee, Slow pyrolysis of municipal solid waste (MSW): A review, Bioresource Technology 312 (2020) 123615. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123615>.
- [33] A.T. Sipra, N. Gao, H. Sarwar, Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for bio-fuel production: A review of effects of MSW components and catalysts, Fuel Processing Technology 175 (2018) 131–147. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.02.012>.
- [34] L. Bokányi, V. Mádainé Üveges, Termikus eljárások, (n.d.). <http://hulladekonline.hu/files/174/>.

- [35] N.B. Klinghoffer, M.J. Castaldi, eds., *Waste to energy conversion technology*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, UK, 2013.
- [36] L. Puigjaner, ed., *Syngas from waste: emerging technologies*, Springer, London ; New York, 2011.
- [37] J. Wang, G. Cheng, Y. You, B. Xiao, S. Liu, P. He, D. Guo, X. Guo, G. Zhang, Hydrogen-rich gas production by steam gasification of municipal solid waste (MSW) using NiO supported on modified dolomite, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 6503–6510. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.070>.
- [38] Kállay A.A., A szénelgázosítás és a direkt hidrogénezési eljárások technológiai áttekintése, in: *A hazai szénvagyon és hasznosítási lehetőségei*, n.d.
- [39] Fixed (Moving) Bed Gasifiers, National Energy Technology Laboratory (n.d.). <https://netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/fmb> (accessed April 25, 2024).
- [40] C. Vilarinho, F. Castro, M. de Lurdes Lopes, eds., *Wastes - solutions, treatments and opportunities II: selected papers from the 4th Edition of the International Conference Wastes: Solution, Treatments and Opportunities*, Porto, Portugal, 25-26 September 2017, CRC Press, Boca Raton, 2018.
- [41] C. Valkenburg, C.W. Walton, B.L. Thompson, M.A. Gerber, S.B. Jones, D.J. Stevens, *Municipal Solid Waste (MSW) to Liquid Fuels Synthesis, Volume 1: Availability of Feedstock and Technology*, 2008. <https://doi.org/10.2172/962858>.
- [42] H. Yang, H. Chen, Biomass gasification for synthetic liquid fuel production, in: *Gasification for Synthetic Fuel Production*, Elsevier, 2015: pp. 241–275. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-802-3.00011-4>.
- [43] V. Litvinenko, B. Meyer, Syngas Production: Status and Potential for Implementation in Russian Industry, in: *Syngas Utilization Technologies*, Springer International Publishing, 2018: pp. 23–46.
- [44] Global Syngas official website, Global Syngas Technologies Council (n.d.). <https://globalsyngas.org/> (accessed June 15, 2023).
- [45] 4.2. Major Gasification Solid Byproducts, Netl.Doe.Gov (n.d.). <https://netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/solid-byproducts> (accessed February 8, 2024).
- [46] Z. Heidarinejad, M.H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, M. Sillanpää, Methods for preparation and activation of activated carbon: a review, *Environ Chem Lett* 18 (2020) 393–415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>.

- [47] Z.K. Chowdhury, Activated carbon: solutions for improving water quality, American Water Works Association, Denver, 2013.
- [48] N.L. Panwar, A. Pawar, Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: a review, *Biomass Conversion and Biorefinery* 12 (2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00870-3>.
- [49] R.T. Kapoor, H. Treichel, M.P. Shah, *Biochar and its Application in Bioremediation*, Springer, 2021.
- [50] B. Sajjadi, W.-Y. Chen, N.O. Egiebor, A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications, *Reviews in Chemical Engineering* 35 (2019) 735–776. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0113>.
- [51] A. Bulátkó, Aktív szenek a víztisztításban, in: 2019.
- [52] T. text provides general information S. assumes no liability for the information given being complete or correct D. to varying update cycles, S.C.D.M. up-to-D.D.T.R. in the Text, Topic: Paper industry worldwide, Statista (n.d.). <https://www.statista.com/topics/1701/paper-industry/> (accessed April 23, 2024).
- [53] J.L. Avató, V. Mannheim, Life Cycle Assessment Model of a Catering Product: Comparing Environmental Impacts for Different End-of-Life Scenarios, *Energies* 15 (2022) 5423. <https://doi.org/10.3390/en15155423>.
- [54] M. Shimada, H. Hamabe, T. Iida, K. Kawarada, T. Okayama, The Properties of Activated Carbon Made from Waste Newsprint Paper, *Journal of Porous Materials* 6 (1999) 191–196. <https://doi.org/10.1023/A:1009671711925>.
- [55] K. Sato, M.A.A. Zaini, Y. Amano, M. Machida, Adsorption of Methylene Blue on Cardboard-Based Activated Carbons Treated with Zinc Chloride and Potassium Hydroxide, *Kankyo Kagaku* 28 (2018) 157–161. <https://doi.org/10.5985/jec.28.157>.
- [56] S. Zuhara, S. Pradhan, G. McKay, Investigating mixed biosolids and cardboard for methylene blue adsorption: Activation, adsorption modelling and thermodynamics, *Environmental Research* 225 (2023) 115534. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115534>.
- [57] C.C. De Souza, M.R. Ciriano, E.F. Da Silva, M.A. De Oliveira, A.C. Da Silva Bezerra, M.R. Dumont, A.C. Da Silva, A.R.T. Machado, Activated carbon obtained from cardboard tube waste of immersion thermocouple and adsorption of methylene blue, *Biomass Conv. Bioref.* 13 (2023) 3297–3308. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01428-7>.

- [58] D. Özdemir, S. Bulbul, M.E. Ergün, Production of activated carbon from the waste paper by chemical activation method, *International Advanced Researches and Engineering Journal* 7 (2023) 52–61. <https://doi.org/10.35860/iarej.1222591>.
- [59] S. Inkoua, C. Li, F.M.B. Kontchouo, K. Sun, S. Zhang, M. Gholizadeh, Y. Wang, X. Hu, Activation of waste paper: Influence of varied chemical agents on product properties, *Waste Management* 146 (2022) 94–105. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.05.003>.
- [60] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science* 262 (2003) 194–199. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00108-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00108-5).
- [61] A. Nahar, Md.A. Akbor, N.S. Pinky, N.J. Chowdhury, S. Ahmed, Md.A. Gafur, U.S. Akhtar, Md.S. Quddus, F. Chowdhury, Waste newspaper driven activated carbon to remove polycyclic aromatic hydrocarbon from wastewater, *Heliyon* 9 (2023) e17793. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17793>.
- [62] R. Bhattacharya, A review on production and application of activated carbon from discarded plastics in the context of ‘waste treats waste,’ *Journal of Environmental Management* 325 (2023) 116613. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116613>.
- [63] K.H.D. Tang, State of the Art in Textile Waste Management: A Review, *Textiles* 3 (2023) 454–467. <https://doi.org/10.3390/textiles3040027>.
- [64] M. Kahoush, N. Kadi, Towards sustainable textile sector: Fractionation and separation of cotton/ polyester fibers from blended textile waste, *Sustainable Materials and Technologies* 34 (2022) e00513. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00513>.
- [65] S.I. Sayed Jamaludin, M.A.A. Zaini, A.N. Sadikin, W.N.F. Abdol Jani, Textile waste valorization as potential activated carbon precursor for the removal of water contaminants: Commentary, *Materials Today: Proceedings* 96 (2024) 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.12.058>.
- [66] D.A.G. Sumalinog, S.C. Capareda, M.D.G. de Luna, Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes, *Journal of Environmental Management* 210 (2018) 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.010>.
- [67] M. Song, Y. Wei, L. Yu, X. Tang, The application of prepared porous carbon materials: Effect of different components on the heavy metal adsorption, *Waste Manag Res* 34 (2016) 534–541. <https://doi.org/10.1177/0734242X16633774>.

- [68] H. Jung, D.D. Sewu, G. Ohemeng-Boahen, D.S. Lee, S.H. Woo, Characterization and adsorption performance evaluation of waste char by-product from industrial gasification of solid refuse fuel from municipal solid waste, *Waste Management* 91 (2019) 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.053>.
- [69] S. Nagano, H. Tamon, T. Adzumi, K. Nakagawa, T. Suzuki, Activated carbon from municipal waste, *Carbon* 38 (2000) 915–920. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00208-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00208-0).
- [70] H. Jin, S. Capareda, Z. Chang, J. Gao, Y. Xu, J. Zhang, Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation, *Bioresource Technology* 169 (2014) 622–629. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.103>.
- [71] Y. Jayawardhana, S. Keerthanan, S.S. Lam, M. Vithanage, Ethylbenzene and toluene interactions with biochar from municipal solid waste in single and dual systems, *Environmental Research* 197 (2021) 111102. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111102>.
- [72] A.A. Basaleh, M.H. Al-Malack, Utilization of Municipal Organic Solid Waste for Production of Activated Carbon in Saudi Arabia, *Arab J Sci Eng* 43 (2018) 3585–3599. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3075-8>.
- [73] J.E.L. Parañaque, M.C. Maguyon-Detras, V.P. Migo, C.G. Alfafara, Chromium removal from chrome-tannery effluent after alkaline precipitation by adsorption using municipal solid waste-derived activated biochar, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 778 (2020) 012134. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/778/1/012134>.
- [74] H. Chen, C.H. Zhang, T. Wang, Adsorption of Methylene Blue onto Char from Pyrolysis of Municipal Solid Waste, *Applied Mechanics and Materials* 345 (2013) 163–166. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.345.163>.
- [75] P.N.D. Revilla, M.C. Maguyon-Detras, V.P. Migo, C.G. Alfafara, Nitrate removal from aqueous solution by adsorption using municipal solid waste-derived activated biochar, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 778 (2020) 012135. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/778/1/012135>.
- [76] J. Čespiva, M. Jadlovec, J. Výtisk, J. Serenčíšová, O. Tadeáš, S. Honus, Softwood and solid recovered fuel gasification residual chars as sorbents for flue gas mercury capture, *Environmental Technology & Innovation* 29 (2023) 102970. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102970>.

- [77] A.N. Rozhan, A. Nordin, A.Z.A. Azhar, N.A. Jamal, H. Purwanto, Investigation on activated carbon derived from municipal solid waste for leachate treatment, in: Dehradun, India, 2024: p. 020010. <https://doi.org/10.1063/5.0183370>.
- [78] Monica Puccini, Eleonora Stefanelli, Martin Hiltz, Maurizia Seggiani, Sandra Vitolo, Activated carbon from hydrochar produced by hydrothermal carbonization of wastes, *Chemical Engineering Transactions* 57 (2017) 169–174. <https://doi.org/10.3303/CET1757029>.
- [79] H.W. Lee, R. Park, S.H. Park, S.-C. Jung, J.-K. Jeon, S.C. Kim, J.D. Chung, W.G. Choi, Y.-K. Park, Cu<sup>2+</sup> ion reduction in wastewater over RDF-derived char, *Carbon Letters* 18 (2016) 49–55. <https://doi.org/10.5714/CL.2016.18.049>.
- [80] M. Song, M. Tang, S. Lv, X. Wang, B. Jin, Z. Zhong, Y. Huang, The pyrolysis of multi-component municipal solid waste in fixed bed reactor for activated carbon production, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 109 (2014) 278–282. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.018>.
- [81] I.S. Khatry, M.G. Devi, F.A. Qartoubi, A.A. Jadidi, S.S.A. Al Rashdi, Investigation on adsorption performance of activated carbon prepared from municipal solid waste for the removal of pollutants from refinery wastewater, *IJCT* (2024). <https://doi.org/10.56042/ijct.v31i2.476>.
- [82] K. Nakagawa, A. Namba, S.R. Mukai, H. Tamon, P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes, *Water Research* 38 (2004) 1791–1798. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.002>.
- [83] E. Catizzone, C. Sposato, A. Romanelli, D. Barisano, G. Cornacchia, L. Marsico, D. Cozza, M. Migliori, Purification of Wastewater from Biomass-Derived Syngas Scrubber Using Biochar and Activated Carbons, *Int J Environ Res Public Health* 18 (2021) 4247. <https://doi.org/10.3390/ijerph18084247>.
- [84] ICSC 0070 - FENOL, International Labour Organization (n.d.). [https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_lang=hu&p\\_card\\_id=0070&p\\_version=2](https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=hu&p_card_id=0070&p_version=2) (accessed January 13, 2023).
- [85] Y. Dehmani, D. Dridi, T. Lamhasni, S. Abouarnadasse, R. Chtourou, E.C. Lima, Review of phenol adsorption on transition metal oxides and other adsorbents, *Journal of Water Process Engineering* 49 (2022) 102965. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102965>.
- [86] E.E.P. Ramírez, M. de la L. Asunción, V.S. Rivalcoba, A.L.M.H. and C.V. Santos, Removal of Phenolic Compounds from Water by Adsorption and Photocatalysis, *Phenolic*

- Compounds - Natural Sources, Importance and Applications (2017). <https://doi.org/10.5772/66895>.
- [87] Phenol, U.S. Environmental Protection Agency (2023). <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/phenol.pdf>.
- [88] J. Hernández-Fernández, J. Lopez-Martinez, D. Barceló, Quantification and elimination of substituted synthetic phenols and volatile organic compounds in the wastewater treatment plant during the production of industrial scale polypropylene, *Chemosphere* 263 (2021) 128027. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128027>.
- [89] Q. Wang, Y. Shi, Y. Zhao, P. Ning, Design of solvent mixtures for removal of phenol from wastewater using a non-linear programming model with a multi-start method, *Emerging Contaminants* 8 (2022) 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2021.11.001>.
- [90] F. Cunha, A. Aguiar, Methods for the Removal of Phenolic Derivatives from Aqueous Effluents, *Revista Virtual de Química* 6 (2014). <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140052>.
- [91] P. Ke, D. Zeng, R. Wang, J. Cui, X. Li, Y. Fu, Magnetic carbon microspheres as a reusable catalyst in heterogeneous Fenton system for the efficient degradation of phenol in wastewater, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 638 (2022) 128265. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128265>.
- [92] G. Issabayeva, S.Y. Hang, M.C. Wong, M.K. Aroua, A review on the adsorption of phenols from wastewater onto diverse groups of adsorbents, *Reviews in Chemical Engineering* 34 (2018) 855–873. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0007>.
- [93] M. Khalid, G. Joly, A. Renaud, P. Magnoux, Removal of Phenol from Water by Adsorption Using Zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 5275–5280. <https://doi.org/10.1021/ie0400447>.
- [94] D. Mustapha, D. Fatiha, M. Bouchekara, A. Djafri, Adsorption of phenol on natural clay, *Appl Water Sci* 2 (2012). <https://doi.org/10.1007/s13201-012-0031-8>.
- [95] N.A. Medellín-Castillo, R. Ocampo-Pérez, A. Forgiionny, G.J. Labrada-Delgado, A.I. Zárate-Guzmán, S.A. Cruz-Briano, R. Flores-Ramírez, Insights into Equilibrium and Adsorption Rate of Phenol on Activated Carbon Pellets Derived from Cigarette Butts, *Processes* 9 (2021) 934. <https://doi.org/10.3390/pr9060934>.
- [96] A.M. Channa, S. Baytak, S.Q. Memon, M.Y. Talpur, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of removal of phenol from aqueous solution using surface engineered chemistry, *Heliyon* 5 (2019) e01852. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01852>.



- [97] N. Yadav, D.N. Maddheshiaya, S. Rawat, J. Singh, Adsorption and equilibrium studies of phenol and para-nitrophenol by magnetic activated carbon synthesised from cauliflower waste, *Environmental Engineering Research* 25 (2020) 742–752. <https://doi.org/10.4491/eer.2019.238>.
- [98] S.F. Lütke, A.V. Igansi, L. Pegoraro, G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, T.R.S. Cadaval, Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (2019) 103396. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103396>.
- [99] S. Lv, C. Li, J. Mi, H. Meng, A functional activated carbon for efficient adsorption of phenol derived from pyrolysis of rice husk, KOH-activation and EDTA-4Na-modification, *Applied Surface Science* 510 (2020) 145425. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145425>.
- [100] J.N. Sahu, R.R. Karri, N.S. Jayakumar, Improvement in phenol adsorption capacity on eco-friendly biosorbent derived from waste Palm-oil shells using optimized parametric modelling of isotherms and kinetics by differential evolution, *Industrial Crops and Products* 164 (2021) 113333. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113333>.
- [101] M. Jain, S.A. Khan, A. Sahoo, P. Dubey, K.K. Pant, Z.M. Ziora, M.A.T. Blaskovich, Statistical evaluation of cow-dung derived activated biochar for phenol adsorption: Adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamic studies, *Bioresource Technology* 352 (2022) 127030. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127030>.
- [102] A. Mandal, N. Bar, S.K. Das, Phenol removal from wastewater using low-cost natural bioadsorbent neem (*Azadirachta indica*) leaves: Adsorption study and MLR modeling, *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 17 (2020) 100308. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100308>.
- [103] O.C. Iheanacho, J.T. Nwabanne, C.C. Obi, C.E. Onu, Packed bed column adsorption of phenol onto corn cob activated carbon: linear and nonlinear kinetics modeling, *South African Journal of Chemical Engineering* 36 (2021) 80–93. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.02.003>.
- [104] Új berendezések kifejlesztése a vegyes gyűjtésű szilárd települési hulladékok kis és közepes kapacitású technológiai rendszerének hazai gyártására, 3B Hungária Kft. (n.d.). <https://3bh.hu/3b/palyazatok/13-uj-berendezesek-kifejlesztese-a-vegyes-gyujtesu-szilard-telepulesi-hulladekok-kis-es-kozepes-kapacitasu-technologiai-rendszerek-hazai-gyartasara.html> (accessed February 22, 2024).

- [105] J. Faitli, B. Csőke, R. Romenda, Z. Nagy, S. Németh, Developing a complex processing technology in Zalaegerszeg for RMSW preparation to decrease landfilling, *Geosciences and Engineering: A Publication of the University of Miskolc* 6 (2018) 94–104.
- [106] J. Faitli, B. Csőke, R. Romenda, Z. Nagy, S. Németh, Developing the combined magnetic, electric and air flow (KLME) separator for RMSW processing, *Waste Manag Res* 36 (2018) 779–787. <https://doi.org/10.1177/0734242X18770251>.
- [107] W. Ma, G. Hoffmann, M. Schirmer, G. Chen, V.S. Rotter, Chlorine characterization and thermal behavior in MSW and RDF, *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 489–498. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.108>.
- [108] T. Xayachak, N. Haque, R. Parthasarathy, S. King, N. Emami, D. Lau, B.K. Pramanik, Pyrolysis for plastic waste management: An engineering perspective, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (2022) 108865. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108865>.
- [109] S. User, 3B Hungária Kft. hivatalos weboldala, 3B Hungária Kft. (1970). <https://3bhungaria.hu/> (accessed August 8, 2024).
- [110] R. Ladányi, Hejőpapi mechanikai-optikai előkezelő mű, (2015). <https://www.slideshare.net/RolandLadnyi/hejpapi-mechanikaioptikai-elkezel-m> (accessed February 26, 2024).
- [111] MSZ 1484-1:2009 Víztisztóság 1. rész: A fenolindex meghatározása, (n.d.).
- [112] D.A. Rahim, W. Fang, H. Wibowo, D. Hantoko, H. Susanto, K. Yoshikawa, Y. Zhong, M. Yan, Review of high temperature H<sub>2</sub>S removal from syngas: Perspectives on downstream process integration, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 183 (2023) 109258. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109258>.
- [113] K. Gerse, Kazánok, 2020th ed., Akadémiai Kiadó, n.d.
- [114] S. Schabel, H.-J. Putz, U. Hamm, A. Kersten, B. Bobek, G. Hirsch, D. Voss, Calcium carbonate in the paper industry - blessing for coated papermaking and curse for recycling processes, *TJ* 13 (2014) 47–54. <https://doi.org/10.32964/TJ13.11.47>.
- [115] G. Keglevich, P. Bakó, E. Fogassy, *Szerves vegyipari technológiák*, Typotex Kiadó, 2012.
- [116] R. Berta, O. Adamcsik, I. Galambos, N. Kovács, G. Maász, Z. Zrínyi, E. Tombácz, *Mikroműanyag-problémák, jelenlegi helyzet*, Akadémiai Kiadó, 2022.
- [117] M. Shahbaz, S. Yusup, A. Inayat, D.O. Patrick, M. Ammar, The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 73 (2017) 468–476. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.153>.

- [118] K. Murakami, M. Sato, N. Tsubouchi, Y. Ohtsuka, K. Sugawara, Steam gasification of Indonesian subbituminous coal with calcium carbonate as a catalyst raw material, *Fuel Processing Technology* 129 (2015) 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.023>.
- [119] K. László, *Felületek fizikai kémiája*, Typotex Kiadó, 2011. [http://oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/fizkem/Feluletek%20fizikai%20kemiaja/Laszlo\\_Krisztina--Feluletek\\_fizikai\\_kemiaja\\_KORR.pdf](http://oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/fizkem/Feluletek%20fizikai%20kemiaja/Laszlo_Krisztina--Feluletek_fizikai_kemiaja_KORR.pdf) (accessed March 25, 2024).
- [120] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [121] P. Maziarka, C. Wurzer, P.J. Arauzo, A. Dieguez-Alonso, O. Mašek, F. Ronsse, Do you BET on routine? The reliability of N<sub>2</sub> physisorption for the quantitative assessment of biochar's surface area, *Chemical Engineering Journal* 418 (2021) 129234. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129234>.
- [122] D. Das, O. Masek, M.C. Paul, Development of novel form-stable PCM-biochar composites and detailed characterization of their morphological, chemical and thermal properties, *Journal of Energy Storage* 84 (2024) 110995. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.110995>.
- [123] M. Gao, X. Wang, C. Xia, N. Song, Y. Ma, Q. Wang, T. Yang, S. Ge, C. Wu, S.S. Lam, Phenol removal via activated carbon from co-pyrolysis of waste coal tar pitch and vinasse, *Korean J. Chem. Eng.* 38 (2021) 64–71. <https://doi.org/10.1007/s11814-020-0676-1>.
- [124] M.S. Abdulrahman, A.A. Alsarayreh, S.K.A. Barno, M.A.A. Elkawi, A.S. Abbas, Activated carbon from sugarcane as an efficient adsorbent for phenol from petroleum refinery wastewater: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study, *Open Engineering* 13 (2023). <https://doi.org/10.1515/eng-2022-0442>.
- [125] Y. Sun, J. ping. Zhang, F. Guo, L. Zhang, Optimization of the preparation of activated carbon from steam activated cornstraw black liquor for phenol removal, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 11 (2016) 594–602. <https://doi.org/10.1002/apj.1983>.
- [126] L. Yu, D.P. Gamliel, B. Markunas, J.A. Valla, A Promising Solution for Food Waste: Preparing Activated Carbons for Phenol Removal from Water Streams, *ACS Omega* 6 (2021) 8870–8883. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06029>.
- [127] L. Liu, S. Shi, H. Hu, Y. Huang, Investigation of phenol adsorption performance and mechanism using Na<sub>2</sub>EDTA-modified activated biochars produced from a fluidized bed pyrolysis system, *Biomass and Bioenergy* 183 (2024) 107164. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107164>.

- [128] D.S.P. Franco, J. Georgin, M.S. Netto, D. Allasia, M.L.S. Oliveira, E.L. Foletto, G.L. Dotto, Highly effective adsorption of synthetic phenol effluent by a novel activated carbon prepared from fruit wastes of the *Ceiba speciosa* forest species, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 105927. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105927>.
- [129] Y. Dehmani, D.S.P. Franco, J. Georgin, T. Lamhasni, Y. Brahmi, R. Oukhrib, H.B. Youcef, A. Sadik, Towards experimental and theoretical understanding of the adsorption behavior of phenol on a new activated carbon prepared from oak wood, *Journal of Water Process Engineering* 54 (2023) 103936. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103936>.
- [130] N. Mojoudi, N. Mirghaffari, M. Soleimani, H. Shariatmadari, C. Belver, J. Bedia, Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Sci Rep* 9 (2019) 19352. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55794-4>.
- [131] A.R. Kizhakkepurakkal, Opportunities and challenges associated with development of wood biomass energy production in Louisiana, Master of Science, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2008. [https://doi.org/10.31390/gradschool\\_theses.1489](https://doi.org/10.31390/gradschool_theses.1489).
- [132] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel* 86 (2007) 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- [133] Y. Yin, H. Yin, Z. Yuan, Z. Wu, W. Zhang, H. Tian, L. Feng, S. Cheng, M. Qing, Q. Song, Study on the Pyrolysis Characteristics, Kinetics and Mineral Transformation of Paper Sludge, *Bioenerg. Res.* 14 (2021) 1289–1299. <https://doi.org/10.1007/s12155-021-10248-6>.
- [134] A. Ephraim, D. Pham Minh, D. Lebonnois, C. Peregrina, P. Sharrock, A. Nzihou, Co-pyrolysis of wood and plastics: Influence of plastic type and content on product yield, gas composition and quality, *Fuel* 231 (2018) 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.140>.
- [135] I. Maafa, Pyrolysis of Polystyrene Waste: A Review, *Polymers* 13 (2021) 225. <https://doi.org/10.3390/polym13020225>.
- [136] R. Miranda, H. Pakdel, C. Roy, C. Vasile, Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC II. Product analysis, *Polymer Degradation and Stability* 73 (2001) 47–67. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00066-0).
- [137] D.D. Zilva, TOWARDS CIRCULAR WASTE MANAGEMENT IN UTRECHT UNIVERSITY - Investigating the potential for a decentralised, pyrolysis based, plastics

- waste management system on campus, Master Thesis, 2022.  
<https://studenttheses.uu.nl/handle/20.500.12932/42450> (accessed April 3, 2024).
- [138] A. Bíró, Tüzeléstan, Tankönyvkiadó, 1991.
- [139] F.A. Aisien, E.T. Aisien, Production and characterization of liquid oil from the pyrolysis of waste high-density polyethylene plastics using spent fluid catalytic cracking catalyst, *Sustainable Chemistry for Climate Action* 2 (2023) 100020.  
<https://doi.org/10.1016/j.scca.2023.100020>.
- [140] A. Zabaniotou, I. Vaskalis, Economic Assessment of Polypropylene Waste (PP) Pyrolysis in Circular Economy and Industrial Symbiosis, *Energies* 16 (2023) 593.  
<https://doi.org/10.3390/en16020593>.
- [141] S. van der Westhuizen, F. Collard, J. Görgens, Pyrolysis of waste polystyrene into transportation fuel: Effect of contamination on oil yield and production at pilot scale, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 161 (2022) 105407.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105407>.
- [142] L. Fagernäs, E. Kuoppala, K. Tiilikkala, A. Oasmaa, Chemical Composition of Birch Wood Slow Pyrolysis Products, *Energy Fuels* 26 (2012) 1275–1283.  
<https://doi.org/10.1021/ef2018836>.
- [143] M. Arabiourrutia, G. Elordi, G. Lopez, E. Borsella, J. Bilbao, M. Olazar, Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94 (2012) 230–237.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.012>.
- [144] J. Li, D. Yang, X. Yao, H. Zhou, K. Xu, L. Geng, Slow pyrolysis experimental investigation of biomass tar formation and hydrogen production by tar reforming, *International Journal of Hydrogen Energy* 52 (2024) 74–87. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.326>.
- [145] C. Bläker, J. Muthmann, C. Pasel, D. Bathen, Characterization of Activated Carbon Adsorbents – State of the Art and Novel Approaches, *ChemBioEng Reviews* 6 (2019) 119–138. <https://doi.org/10.1002/cben.201900008>.
- [146] P. Eskelinen, Feedstock additives in gasification, Tampere University of Applied Sciences, 2016.